



AULUS ROBERTO ROMÃO BINELI

**“PROJETO, FABRICAÇÃO E TESTE DE UM MICRORREATOR CATALÍTICO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL”**

**“DESIGN, FABRICATION AND TESTING OF A CATALYTIC MICROREACTOR FOR
HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL STEAM REFORMING”**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

AULUS ROBERTO ROMÃO BINELI

**“DESIGN, FABRICATION AND TESTING OF A CATALYTIC MICROREACTOR FOR
HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL STEAM REFORMING”**

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientador: Dr. André Luiz Jardini Munhoz

**“PROJETO, FABRICAÇÃO E TESTE DE UM MICRORREATOR CATALÍTICO PARA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO ETANOL”**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para a
obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Doctorate thesis presented to the Chemical Engineering Postgraduation
Program of the School of Chemical Engineering of the University of Campinas to obtain the Doctorate
grade in Chemical Engineering

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO AULUS ROBERTO ROMÃO BINELI
E ORIENTADO PELO PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B512p Bineli, Aulus Roberto Romão, 1981-
Projeto, fabricação e teste de um microrreator catalítico para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol / Aulus Roberto Romão Bineli. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Coorientador: André Luiz Jardini Munhoz.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogênio. 2. Etanol. 3. Processos químicos. 4. Catalisadores. 5. Fluidodinâmica computacional. I. Maciel Filho, Rubens, 1958-. II. Munhoz, André Luiz Jardini. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Design, fabrication and testing of a catalytic microreactor for hydrogen production from ethanol steam reforming

Palavras-chave em inglês:

Hydrogen

Ethanol

Chemical process

Catalysts

Computational fluid dynamics

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Rubens Maciel Filho [Orientador]

Vera Lúcia Reis Gouvêia

Luiz Otávio Saraiva Ferreira

Ennio Peres da Silva

Daniel Gabriel Lopes

Data de defesa: 29-05-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

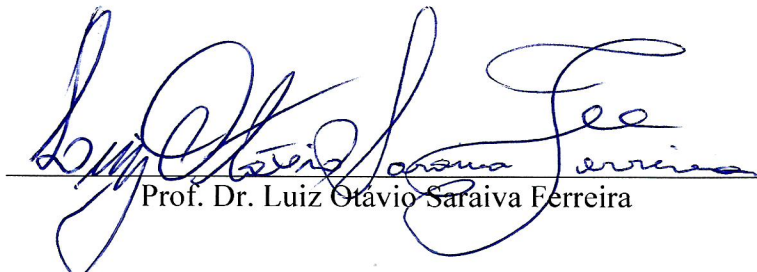
Tese de Doutorado defendida por Aulus Roberto Romão Bineli e aprovada em 29 de maio de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



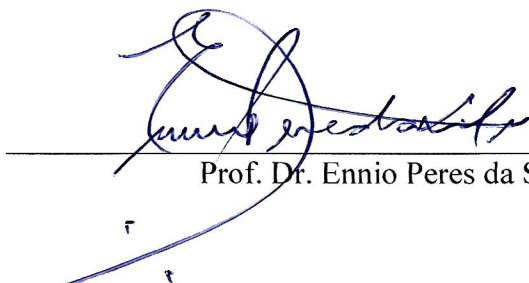
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador



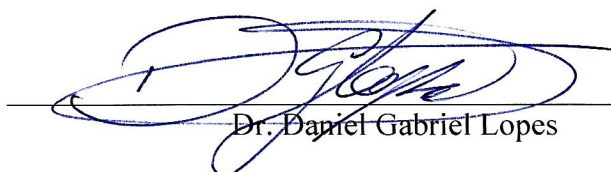
Pesquisadora Dra. Vera Lúcia Reis Gouvêa



Prof. Dr. Luiz Otávio Saraiva Ferreira



Prof. Dr. Ennio Peres da Silva



Dr. Daniel Gabriel Lopes

AGRADECIMENTOS

Primeiro, minha gratidão e agradecimento a Deus pela vida, a meus pais por serem os intermediários responsáveis por essa dádiva e a todos os meus antepassados.

Ao Professor Rubens Maciel, quero agradecer-lo pela oportunidade do trabalho, orientação e conselhos e também pelo exemplo de dedicação e perseverança na preparação e construção de uma infraestrutura íntegra voltada ao desenvolvimento tecnológico, tão importante e urgente para o aprimoramento do nosso país.

Ao Dr. André Jardini expresso minha gratidão pelo empenho, confiança e dedicação ao propósito de meu desenvolvimento pessoal e também por ser a pessoa pelo qual iniciei minha jornada nos domínios da pesquisa acadêmica. Também pelo seu exemplo de harmonia e entusiasmo, os quais motivam e impulsionam as pessoas a sua volta.

Aos amigos e pesquisadores do LOPCA e LDPS, em especial a Anderson, Ana Flávia, Ana Paula Bruno, Ingrid, Mariana, Marcele, Paula e Silvana pelo carinho e porque não dizer do amor, da amizade sincera e dos laços desenvolvidos durante a bem aventurada jornada de trabalho, aos momentos terapêuticos das risadas, lazer, entretenimentos e também das ocasiões pró-ativas de colaboração e preparação para a vinda de futuros pesquisadores.

Ao Evandro e Bruno, pelo convívio, conversas e amizade.

A todo o grupo de pesquisa do LH2 e ao Prof. Dr. Luiz Otávio da FEM, pelos conselhos e considerações pertinentes sobre o trabalho.

Ao grupo de pesquisa da Magneti Marelli pelo incentivo e contribuições.

Ao Dr. Jules Thibault, pela supervisão e oportunidade na *University of Ottawa*. Ao querido e inestimável Patrick, pelo carinho e confiança.

A minha noiva Mariana, pelo exemplo de integralidade, educação e desapego, pelos conselhos e incentivos dados no transcorrer de nossas vidas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Finalmente, a todos, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Perguntaram a Mahatma Gandhi quais são os fatores que destroem os seres humanos.

A Política, sem princípios; o Prazer, sem compromisso; a Riqueza, sem trabalho; a Sabedoria, sem caráter; os negócios, sem moral; a Ciência, sem humanidade; a Oração, sem caridade.

Mahatma Gandhi

RESUMO

Atualmente, o conceito de sustentabilidade vem ganhando cada vez mais espaço e com ele os desafios de melhorar cada vez mais os processos industriais. Assim, tanto as engenharias quanto as ciências de base têm se dedicado à integração do conhecimento para projetar e implementar soluções inovadoras e ambientalmente equilibradas. Neste contexto, o uso dos microrreatores surge como uma opção atraente e com potencial para atender às diversas e crescentes exigências ambientais e econômicas. Portanto, o principal objetivo desta tese foi projetar, fabricar e testar um microrreator catalítico para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Para o cumprimento deste objetivo, quatro etapas principais foram desenvolvidas. A primeira delas foi a realização de estudos fluidodinâmicos do microrreator para a escolha da geometria mais favorável à distribuição do fluxo entre os microcanais. Nesta etapa foi possível quantificar o fluxo do gás nos microcanais e escolher a geometria com o menor valor no desvio padrão relativo. Na segunda etapa, a tecnologia de manufatura aditiva de sinterização direta em metal a laser (DMLS) foi avaliada para a fabricação dos componentes do microrreator mostrando um grande potencial, principalmente por oferecer condições para produção de superfícies porosas. Apesar disso, as peças assim obtidas apresentaram distorções notáveis devido à alta energia do laser, sendo necessário mais estudos dos parâmetros de fabricação a fim de se obter peças com boa qualidade. Por essa razão e para garantir uma boa integração entre os componentes, a estrutura de compartimento do microrreator e as placas de microcanais foram obtidas por métodos convencionais de usinagem e corrosão química. Na terceira etapa, um método de otimização multicritério foi descrito para se investigar e sugerir uma faixa de parâmetros operacionais do microrreator como temperatura, fração de massa de etanol e fluxo volumétrico de alimentação. Nesta fase, entre os três modelos cinéticos selecionados, apenas um foi considerado o mais confiável para se estender o estudo de otimização e assim sugerir uma faixa de operação do microrreator. Na etapa final, testes experimentais da reação de reforma a vapor do etanol foram conduzidos sob duas diferentes composições de catalisadores, Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂, com o objetivo de se conhecer as principais reações. Os resultados mostraram que a desidratação e decomposição do etanol foram predominantes em ambos catalisadores, porém foi observada a supressão da desidratação em temperatura de 500 e 600°C. Entre os catalisadores estudados o Ni/CeO₂ foi o mais seletivo e promissor, pois foi capaz não somente de suprimir as reações

indesejadas, como a formação de coque, mas por fornecer alta produtividade e rendimento comparado com o $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Além disso, ficou demonstrado que o projeto do microrreator proposto foi capaz de produzir hidrogênio com rendimentos significativos, próximo a 100% em altos tempos de residência, sendo, portanto, uma boa opção a ser considerada tanto para aplicações em pequena quanto em grande escala.

Palavras-chaves: Etanol, Hidrogênio, Catalisadores, Processos químicos, Fluidodinâmica computacional.

ABSTRACT

Currently, the concept of sustainability is gaining more prominence and with it the challenges to improve industrial processes. Thus, both engineering as the basic sciences has been devoted to integrate knowledge to design and implement innovative and environmentally balanced solutions. In this context, the use of microreactors emerge as an attractive option and with potential to meet various environmental and economic requirements. Therefore, the objective of this thesis was to design, fabricate and test a catalytic microreactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. To achieve this objective, four main steps were developed. Firstly, studies of the fluid dynamic behavior of microreactor was conducted for choosing the most favorable geometry to flow distribution among microchannels. At this point it was possible to quantify the internal gas flow in the microchannels and to select the geometry with the lowest value in the relative standard deviation. In the second step, the additive manufacturing technology of Direct Metal Laser Sintering (DMLS) was evaluated to fabricate the microreactor components. This technology showed a great potential, specially to provide conditions to produce pieces with porous surfaces. Nevertheless, the pieces obtained by this process showed remarkable distortions due to the high laser energy, necessitating further study about fabrication parameters in order to improve the quality of the parts. For that reason and also to ensure good integration among the components, the housing structure and microchannel plates were obtained by conventional methods of milling cutter and wet chemical etching, respectively. In the third step, a multicriteria optimization method was described to investigate and suggest a range of operating parameters such as temperature, ethanol mass fraction and volumetric flow. Among the three kinetic models selected, only one was considered the most reliable to extend the study of optimization and thus to suggest a range of operation conditions of the microreactor. In the final step, experimental tests of ethanol steam reforming were conducted under two different compositions of catalysts, Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂, with the aim of knowing the main reactions. The results showed that the ethanol dehydration and decomposition were predominant in both catalysts, but the suppression of the dehydration in the temperatures of 500 to 600°C was observed. Also, among the catalysts studied, the Ni/CeO₂ was the most promising not only because it was able to suppress the undesired reactions, but also to provide a high productivity and yield compared to the Ni/Al₂O₃. Furthermore, it was shown that the design of microreactor was able to produce hydrogen with

significant yields, close to 100% at high residence times, and is therefore a good option to be considered in applications ranging from small to large scales.

Keywords: Ethanol, Hydrogen, Catalysts, Chemical process, Computational fluid dynamics

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	x
SUMÁRIO.....	xii
NOMENCLATURA	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xxi
1. Introdução.....	1
1.1. Justificativa e objetivos da pesquisa.....	3
1.2. Organização da tese	4
2. Hidrogênio.....	6
2.1. Introdução	6
2.2. Etanol.....	9
2.2.1. Etanol como fonte de hidrogênio	11
2.3. Células a combustível.....	12
2.4. Produção de Hidrogênio por Processos Catalíticos	14
2.4.1. Reforma a vapor do etanol.....	15
2.4.1.1. Aspectos termodinâmicos e mecanismos de reação.....	16
2.4.1.2. Catalisadores	18
2.4.1.2.1. Catalisadores baseados em níquel.....	19
2.4.1.2.2. Catalisadores baseados em cobalto	21
2.4.1.2.3. Catalisadores baseados em cobre	22
2.4.1.2.4. Catalisadores baseados em metais nobres	23
2.4.1.3. Cinética de reação	24
3. Microrreatores.....	27
3.1. Introdução.....	27
3.2. Microrreatores aplicados em reações em estado gasoso	28
3.3. Métodos de fabricação.....	33
3.4. Deposição de catalisadores nos microrreatores	36

4. Projeto e simulação do microrreator	39
4.1. Introdução	39
4.1.1. Microrreatores e CFD	39
4.2. Metodologia.....	42
4.2.1. Projeto do microrreator	43
4.2.2. Simulação fluidodinâmica	44
4.3. Resultados.....	46
4.3.1. Caracterização do fluxo e hipótese do contínuo	46
4.3.2. Distribuição de fluxo	50
4.4. Conclusões.....	54
5. DMLS: tecnologia para projeto e desenvolvimento de microrreatores	55
5.1. Introdução	55
5.2. Design de microrreator pela integração da engenharia reversa e DMLS	56
5.2.1. Metodologia de manufatura	57
5.2.1.1. Princípio de funcionamento da DMLS.....	57
5.2.1.2. Estratégias de exposição.....	58
5.2.1.3. Projeto do microrreator, preparação e parâmetros de fabricação.....	60
5.2.1.4. Metodologia de inspeção 3D e Engenharia reversa	62
5.3. Resultados.....	63
5.3.1. Efeitos dos parâmetros do laser	63
5.3.2. Morfologia da superfície das placas de microcanais produzida por DMLS	67
5.3.3. Integração das placas de microcanais com o microrreator	69
5.4. Conclusões.....	71
6. Otimização multicritério e planejamento experimental	73
6.1. Introdução	73
6.2. Introduction	74
6.3. Reactor system.....	75
6.3.1. Microchannel reactor technology	75
6.3.2. Microreactor design	76
6.4. Reaction kinetics	77
6.5. Pareto domain and optimal operating conditions	79

6.5.1.	Pareto domain	79
6.5.2.	Raking of Pareto domain with Net Flow method	81
6.6.	Results and discussion	82
6.6.1.	Two-objective Pareto domain	82
6.6.2.	Three-objective Pareto domain	84
6.6.3.	Suggested experimental design	86
6.7.	Conclusion	86
6.8.	Conclusões	87
7.	Estudo da reforma a vapor do etanol	88
7.1.	Introdução	88
7.2.	Metodologia	89
7.2.1.	Preparação da superfície catalítica dos microcanais	89
7.2.2.	Análise dos catalisadores	91
7.2.3.	Análise dos gases e líquidos	92
7.2.3.1.	Método de calibração	93
7.2.4.	Configuração do aparato experimental	94
7.3.	Resultados	96
7.3.1.	Caracterização e morfologia da superfície dos microcanais	96
7.3.2.	Seleção das condições operacionais	102
7.3.3.	Reação sem catalisador	103
7.3.4.	Reação com o catalisador Ni/Al ₂ O ₃	105
7.3.5.	Reação com o catalisador Ni/CeO ₂	111
7.4.	Conclusões	119
8.	Sugestões para futuros trabalhos	121
9.	Referências	123
	Anexo I	133

NOMENCLATURAS

ABREVIATURAS

AFC	<i>Alkaline fuel cell</i>
ATR	<i>Autothermal reforming</i>
BET	<i>Brunauer–Emmett–Teller</i>
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CG	<i>Cromatografia gasosa</i>
CGEE	<i>Centro de Gestão e estudos estratégicos</i>
CNC	<i>Comando numérico computadorizado</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DEFC	<i>Direct ethanol fuel cell</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i>
DMLS	<i>Direct Metal Laser Sintering</i>
EDX	<i>Energia dispersiva de raio-X</i>
FDM	<i>Fused deposition modeling</i>
FID	<i>Flame Ionization Detection</i>
LIGA	<i>Lithographie, Galvanoformung, Abformung</i>
MCFC	<i>Molten carbonate fuel cell</i>
MEV	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
MRT	<i>Microreactor technology</i>
NFM	<i>Net flow method</i>
OBGA	<i>Objective-Based Gradient Algorithm</i>
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PEMFC	<i>Polymer electrolyte membrane fuel cell</i>
POX	<i>Partial oxidation</i>
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>
SLM	<i>Selective laser melting</i>
SLS	<i>Selective laser sintering</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
SR	<i>Steam reforming</i>
TCD	<i>Thermal conductive detector</i>
VBA	<i>Visual basic for Applications</i>
WGS	<i>Water gas shift</i>

NOTAÇÃO

$c_{p,i}$	Calor específico
k	Condutividade térmica
Y_i	Fração de massa do componente i
Re	Numero de Reynolds
A	Área
S_i	Termo de geração de massa
S_E	Termo de geração de energia
$D_{i,mix}$	Coefficiente de difusão molecular do componente i com relação a mistura
R_j	Taxa de reação do componente j
u	Velocidade
h	Entalpia termodinâmica
ΔH_R	Variação da entalpia da reação
P	Pressão
M	Massa molar
T	Temperatura
R	Constante universal dos gases
t	Tempo
Kn	Numero de Knudsen
c	Velocidade térmica média
K	Constante de Boltzman
m	Peso molecular
L	Dimensão característica da geometria
D	Diâmetro hidráulico do tubo
E	Energia de ativação
k	Constante cinética

LETRAS GREGAS

ρ	Densidade
μ	Viscosidade dinâmica
ϕ	Propriedade específica
λ	Condutividade térmica do fluido / livre caminho médio
τ	Tensor de forças relacionado com taxa de cisalhamento
δ	Matriz identidade
v_{ij}	Coefficiente estequiométrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Visão geral da pesquisa	5
Figura 2. Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético	9
Figura 3. Diagrama dos processos produtivos do etanol de 1ª, 2ª e 3ª geração.....	10
Figura 4. Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.....	13
Figura 5. Número cumulativo de patentes concedidas ao longo dos anos	14
Figura 6. (a) Variação na Energia Livre na reforma a vapor, decomposição, desidrogenação, desidratação do etanol e WGS; (b) variação da energia livre da reforma a vapor do acetaldeído, etileno e metano.....	17
Figura 7. Microrreator para reforma a vapor do metanol.....	29
Figura 8. Microrreator para reforma a vapor do metanol	29
Figura 9. Microrreator integrado para produção de hidrogênio via oxidação total e reforma a vapor do metanol	30
Figura 10. Microrreator aplicado para reação de WGS	31
Figura 11. Esquema de funcionamento da troca de calor entre os canais	31
Figura 12. Microrreator para reforma a vapor do etanol (a) e placa com microcanais (b)	32
Figura 13. Microrreator de placas	32
Figura 14. Esquema do microrreator catalítico para hidrogenação do acetileno.....	33
Figura 15. Sequência para deposição de catalisador.	36
Figura 16. Esquema de troca térmica em um microrreator	41
Figura 17. Concepção geral do sistema microrreacional construído.....	43
Figura 18. Dimensões do distribuidor de entrada para os microcanais.....	44
Figura 19. Ilustração do Domínio do fluido utilizado na simulação para o Caso (c)..	45
Figura 20. Número de Knudsen em função do comprimento (L).	48
Figura 21. Número de Knudsen em função da densidade (σ).	48
Figura 22. Número de Knudsen em função da Temperatura.....	49
Figura 23. Linhas de fluxo mostrando as zonas de recirculação formadas com diferentes fluxos de entrada para os casos (a), (b) e (c).	50
Figura 24. Linhas de fluxo mostrando as zonas de recirculação formadas com diferentes fluxos de entrada para os casos (d), (e) e (f).	51
Figura 25. Desvio padrão relativo para os seis casos estudados.	53
Figura 26. Diagrama esquemático do sistema de DMLS.	57
Figura 27. Estratégias de exposição.	59
Figura 28. Estágios de fabricação no processo de DMLS.....	60
Figura 29. Compartimento e placa de microcanais.	61
Figura 30. Sistema EOSINT M270.	61
Figura 31. Orcus 3D Scanner	63
Figura 32. (a) Compartimento e (b) placa de microcanais.	63
Figura 33. Mapa de comparação tridimensional mostrando os desvios na peça produzida.	64

Figura 34. Padrão de varredura do laser aplicado na fabricação do compartimento e placas.	65
Figura 35. Possíveis posicionamentos da peça na plataforma de construção no processo de DMLS.	65
Figura 36. Placa de verificação variando a espessura da parede de 0,25 a 1 mm.	66
Figura 37. MEV mostrando a superfície das placas de microcanais.	67
Figura 38. Morfologia da superfície dos microcanais após a aplicação de jato de areia.....	69
Figura 39. Conjunto total do microrreator fabricado pelos métodos de usinagem mecânica e corrosão química.....	70
Figura 40. Esquema para deposição do catalisador nos microcanais	90
Figura 41. Estrutura de deposição da suspensão.	91
Figura 42. Diagrama geral do experimento.	94
Figura 43. Aparato experimental.	94
Figura 44. Microrreator projetado.	95
Figura 45. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microcanais sem a presença de catalisadores.....	97
Figura 46. Espectro da análise elementar EDX da superfície dos microcanais sem a presença de catalisadores.....	98
Figura 47. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ impregnado sobre os microcanais.....	99
Figura 48. Espectro da análise elementar EDX do Ni/Al ₂ O ₃ depositado sobre a superfície dos microcanais.	100
Figura 49. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador Ni/CeO ₂ impregnado sobre os microcanais.....	101
Figura 50. Espectro da análise elementar por meio de EDX do Ni/CeO ₂ depositado sobre a superfície dos microcanais.	102
Figura 51. Conversão de etanol com o catalisador Ni/Al ₂ O ₃	106
Figura 52. Frações molares dos produtos obtidos a 400°C com o catalisador Ni/Al ₂ O ₃	107
Figura 53. Frações molares dos produtos obtidos a 500°C com o catalisador Ni/Al ₂ O ₃	108
Figura 54. Frações molares dos produtos obtidos a 600°C com o catalisador Ni/Al ₂ O ₃	108
Figura 55. Gráfico de rendimento versus produtividade a 400°C para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃ . .	109
Figura 56. Gráfico de rendimento versus produtividade a 500°C para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃ . .	110
Figura 57. Gráfico de rendimento versus produtividade a 600°C para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃ . .	110
Figura 58. Conversão de etanol com o catalisador Ni/CeO ₂	111
Figura 59. Frações molares dos produtos obtidos com o catalisador Ni/CeO ₂ a 400°C.	112
Figura 60. Frações molares dos produtos obtidos com o catalisador Ni/CeO ₂ a 500°C.	113
Figura 61. Frações molares dos produtos obtidos com o catalisador Ni/CeO ₂ a 600°C.	114
Figura 62. Gráfico de rendimento versus produtividade a 400°C para o catalisador Ni/CeO ₂ . ..	116
Figura 63. Gráfico de rendimento versus produtividade a 500°C para o catalisador Ni/CeO ₂ . ..	116
Figura 64. Gráfico de rendimento versus produtividade a 600°C para o catalisador Ni/CeO ₂ . ..	117
Figura 65. Representação dos microcanais referente as Figuras 66 a 101.	133

Figura 86. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	140
Figura 87. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	141
Figura 88. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	141
Figura 89. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	141
Figura 90. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	142
Figura 91. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	142
Figura 92. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	142
Figura 93. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	143
Figura 94. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	143
Figura 95. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	143
Figura 96. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	144
Figura 97. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	144
Figura 98. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	144
Figura 99. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	145
Figura 100. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	145
Figura 101. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Possíveis caminhos de reação na reforma a vapor do etanol	16
Tabela 2. Condições de operação ótimas para reforma vapor do etanol	18
Tabela 3. Parâmetros cinéticos e faixa das variáveis de operação.	25
Tabela 4. Parâmetros utilizados no distribuidor de entrada.....	44
Tabela 5. Número de elementos gerados da malha numérica para os seis casos analisados.....	45
Tabela 6. Classificação do regime de fluxo para diferentes valores de Knudsen	46
Tabela 7. Valores das propriedades do etanol aplicados no cálculo de Kn.....	47
Tabela 8. Dimensões da estrutura do compartimento e placas de microcanais.....	61
Tabela 9. Parâmetros do processo DMLS para fabricação dos componentes.....	62
Tabela 10. Características e dimensões do microrreator projetado.	71
Tabela 11. Composição das suspensões de recobrimento das placas.....	90
Tabela 12. Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos.....	93
Tabela 13. Composição dos padrões de concentração para quantificação do etanol na fase líquida.	93
Tabela 14. Área BET e volume de poros dos catalisadores utilizados para reação de reforma a vapor do etanol.	96
Tabela 15. Composição química da placa de microcanais tratada termicamente sem catalisador.....	98
Tabela 16. Composição química do Ni/Al ₂ O ₃ depositado nos microcanais.....	100
Tabela 17. Composição química do Ni/CeO ₂ depositado nos microcanais	102
Tabela 18. Comparação entre os valores da faixa de operação do microrreator sugeridos e o utilizado nos testes.....	103
Tabela 19. Equivalências entre os fluxos de entrada no microrreator em diferente unidades. ...	104
Tabela 20. Resultados obtidos para o microrreator sem catalisador com vazão líquida constante de 0,1 mL/min.	105
Tabela 21. Comparação dos valores de rendimento, conversão e produtividade para os catalisadores estudados.....	115

1. Introdução

Desde há muito tempo, dentre as diversas possibilidades de uso do gás hidrogênio, sua aplicação como um vetor energético tem sido proposta e visualizada como um sonho ambiental em longo prazo. As características físicas e químicas deste gás fazem dele um candidato potencial para aplicações energéticas, contudo, a atual disponibilidade e o custo relativamente baixo dos combustíveis fósseis desfavorece seu uso para este tipo de aplicação. Embora estes pontos representem um entrave para o desenvolvimento das tecnologias relacionadas, três pontos fortalecem as bases para que este objetivo seja concretizado: O primeiro envolve a segurança nacional no fornecimento energético, evidenciado pela ampla variabilidade de fontes pelas quais o hidrogênio pode ser obtido, permitindo assim privilegiar as aptidões de cada região; O segundo consiste na redução das emissões de poluentes atmosféricos, uma vez que a água é o único produto resultante da reação do H_2 em células a combustíveis; O terceiro está relacionado com a oferta de energia e a geração eficiente de eletricidade a partir de fontes renováveis (Rand, *et al.*, 2008).

Além disso, para o estabelecimento das tecnologias e aplicação do gás hidrogênio como vetor de energia renovável, dois cenários devem ser motivados: o social e o tecnológico. No primeiro deles, é necessário divulgar e fornecer material técnico consistente que discuta a importância sobre a diversificação da matriz energética do país e o seu consequente desenvolvimento tecnológico. No segundo, as universidades, empresas e centros de pesquisas devem se envolver na identificação, aprimoramento e desenvolvimento de processos que atenuem os custos econômicos e ambientais e melhorem a produtividade. Assim, é muito importante para que os cenários evoluam paralelamente, o estabelecimento de políticas de desenvolvimento, regulamentação e controle por parte do governo (CGEE, 2010).

Ainda no contexto social, o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE (2010) - uma organização social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação localizado em Brasília, elaborou um documento no qual incentiva ações para o desdobramento e implementação de tecnologias e políticas que favoreçam o uso do gás hidrogênio para aplicações energéticas. No documento, são discutidas e comparadas questões referentes à economia, produção, logística e uso nos panoramas nacional e internacional fornecendo elementos para que o Brasil se desenvolva nesta área e possa ter uma participação importante no mercado mundial, já

que os recursos renováveis no país são abundantes e este engajamento é altamente estratégico sob o ponto de vista econômico, tecnológico e ambiental.

Para o cenário tecnológico, Men *et al.* (2007) evidencia os atuais avanços na pesquisa e melhoria da capacidade das células a combustíveis, que têm favorecido as aplicações energéticas do gás hidrogênio. O uso de tais células é bastante amplo e podem incluir várias aplicações, porém seu funcionamento requer uma alimentação contínua, o que demanda o armazenamento do gás a grandes pressões e este ponto atualmente representa um dos gargalos tecnológicos. Por esta razão a proposta de conversão dos combustíveis líquidos para produção e fornecimento de hidrogênio '*in situ*' para as células a combustíveis tem sido considerada como uma alternativa atraente e promissora. Todavia, o sucesso de tal transformação dependerá inerentemente do tipo de reator e processo utilizados.

Neste aspecto, entre os diversos tipos de reatores existentes para produção de hidrogênio, uma tecnologia que tem ganhado destaque e grande interesse na pesquisa mundial são os microrreatores. Estes dispositivos têm uma ampla faixa de aplicações e, por possuírem dimensões reduzidas, apresentam elevadas taxas de transferência de calor e massa, e são capazes de produzir compostos com uma alta eficiência (Ehrfeld *et al.*, 2000; Hessel *et al.*, 2005; Kolb *et al.*, 2007; Renken e Kiwi-Minsker, 2010).

Esta tecnologia tem criado oportunidades para o desenvolvimento de plantas químicas miniaturizadas com a integração de várias operações unitárias apresentando resultados superiores aos sistemas macroscópicos convencionais (Ehrfeld *et al.*, 2000; Jensen, 2001; Delsman *et al.*, 2004). Além disso, da mesma forma que os reatores convencionais, os microrreatores são bastante flexíveis quanto ao tipo de combustível utilizado, o que o torna atraente para diversas áreas de aplicação.

No que diz respeito aos processos de produção, para Levin e Chahine (2010), são vários os meios pelos quais o gás hidrogênio pode ser obtido, sendo mais utilizado a reforma a vapor de compostos de origem fóssil. Embora esta tecnologia seja bem conhecida e estabelecida comercialmente, a sua dependência com relação aos combustíveis fósseis atualmente impedem que sejam considerados como fontes de energia sustentável e com emissão neutra em CO₂, a não ser que no futuro todo carbono emitido seja capturado e armazenado.

Desta forma, a reforma a vapor de combustíveis líquidos renováveis obtidos a partir da biomassa vegetal, neste caso o bioetanol, aparece como uma opção ambientalmente amigável devido a algumas de suas características particulares tais como a segurança e facilidade de armazenagem, reduzida toxicidade, e a maior parte do CO₂ emitido no processo ser reabsorvido pelas plantas durante seu crescimento (Moharana *et al.*, 2011).

1.1. Justificativa e objetivos da pesquisa

Atualmente, o conceito de sustentabilidade vem ganhando cada vez mais espaço e com ele os desafios de melhorar os processos produtivos através da aplicação da ciência e tecnologia associadas ao uso de recursos renováveis. Adicionalmente, tanto as engenharias quanto as ciências de base têm se dedicado na integração do conhecimento para projetar e implementar soluções ambientalmente equilibradas, com baixo impacto ambiental, visando um futuro sustentável.

Neste aspecto, o conceito de intensificação de processos tem se destacado como uma forma viável para atender as crescentes exigências ambientais e econômicas. Neste tipo de abordagem, além de outras formas, são utilizados equipamentos de tamanho reduzido conhecidos como microrreatores que permitem substituir grandes plantas por sistemas de menor tamanho e com alta eficiência.

Levando estes conceitos em consideração e de acordo com Hughes e Agnolucci (2012), o hidrogênio, quando produzido, deve ser transportado, distribuído e armazenado até seu uso final porém, cada estágio desse processo envolve custos adicionais e também perdas de energia. Assim, a produção em pequena escala e próximo ao local de demanda associada à tecnologia dos microrreatores parece ser uma alternativa atrativa e uma escolha com potencial, pois soluciona, pelo menos em parte, algumas das questões citadas.

Portanto, o principal objetivo desta tese é projetar, fabricar e testar um microrreator catalítico para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. O desenvolvimento da unidade baseada em microtecnologia foi escolhido, porque além das vantagens apresentadas, são leves e compactos. E o etanol foi selecionado por ser um combustível ambientalmente amigável e largamente disponível no Brasil.

Para a concretização do objetivo principal diferentes fases da pesquisa foram mapeadas, cada uma delas com objetivos específicos:

1. Revisão bibliográfica sobre os temas: hidrogênio, reforma a vapor do etanol e microrreatores;
2. Determinação do projeto do microrreator a partir de um estudo fluidodinâmico;
3. Construção física do microrreator;
4. Estimativa da produção de hidrogênio e dos parâmetros operacionais com base em modelos cinéticos existentes;
5. Realização de ensaios experimentais sobre duas composições diferentes de catalisadores.

1.2. Organização da tese

No Capítulo 2, os fundamentos sobre o hidrogênio, o uso do etanol como fonte de hidrogênio, o processo de reforma a vapor do etanol, os mecanismos de reação, catalisadores e aspectos termodinâmicos serão apresentados.

No Capítulo 3, são abordados os conceitos envolvendo os microrreatores, os métodos de fabricação de microcanais e deposição de material suporte e catalisadores.

No Capítulo 4, o conceito geral do microrreator é apresentado para a realização das simulações fluidodinâmicas levando em conta diferentes dimensões nas secções de entrada e saída do gás e a melhor geometria será escolhida com base na uniformidade do fluxo sobre os microcanais.

No Capítulo 5, a construção do microrreator por meio de técnicas de manufatura aditiva é descrita e avaliada. O processo de Sinterização Direta em Metal a Laser (DMLS) para fabricação da estrutura de compartimento e dos microcanais é estudada com o auxílio de técnicas de Engenharia Reversa para verificação dos desvios entre o modelo físico, fabricado pelo processo de DMLS, com o modelo virtual, elaborado em CAD.

No Capítulo 6, um procedimento para o planejamento experimental para escolha do melhor ponto é realizado utilizando informações da literatura a fim de se encontrar as condições de operação mais adequadas para realização dos ensaios experimentais.

No Capítulo 7, o procedimento experimental e os ensaios catalíticos são descritos e as curvas de conversão do etanol, rendimento e produtividade do hidrogênio discutidas para cada um dos catalisadores escolhidos. A metodologia utilizada para preparação do material suporte e dos catalisadores nos microcanais, a configuração geral do aparato experimental, os métodos de caracterização dos catalisadores da superfície dos microcanais também são apresentados e discutidos.

Uma visão geral da pesquisa é apresentada na Figura 1.

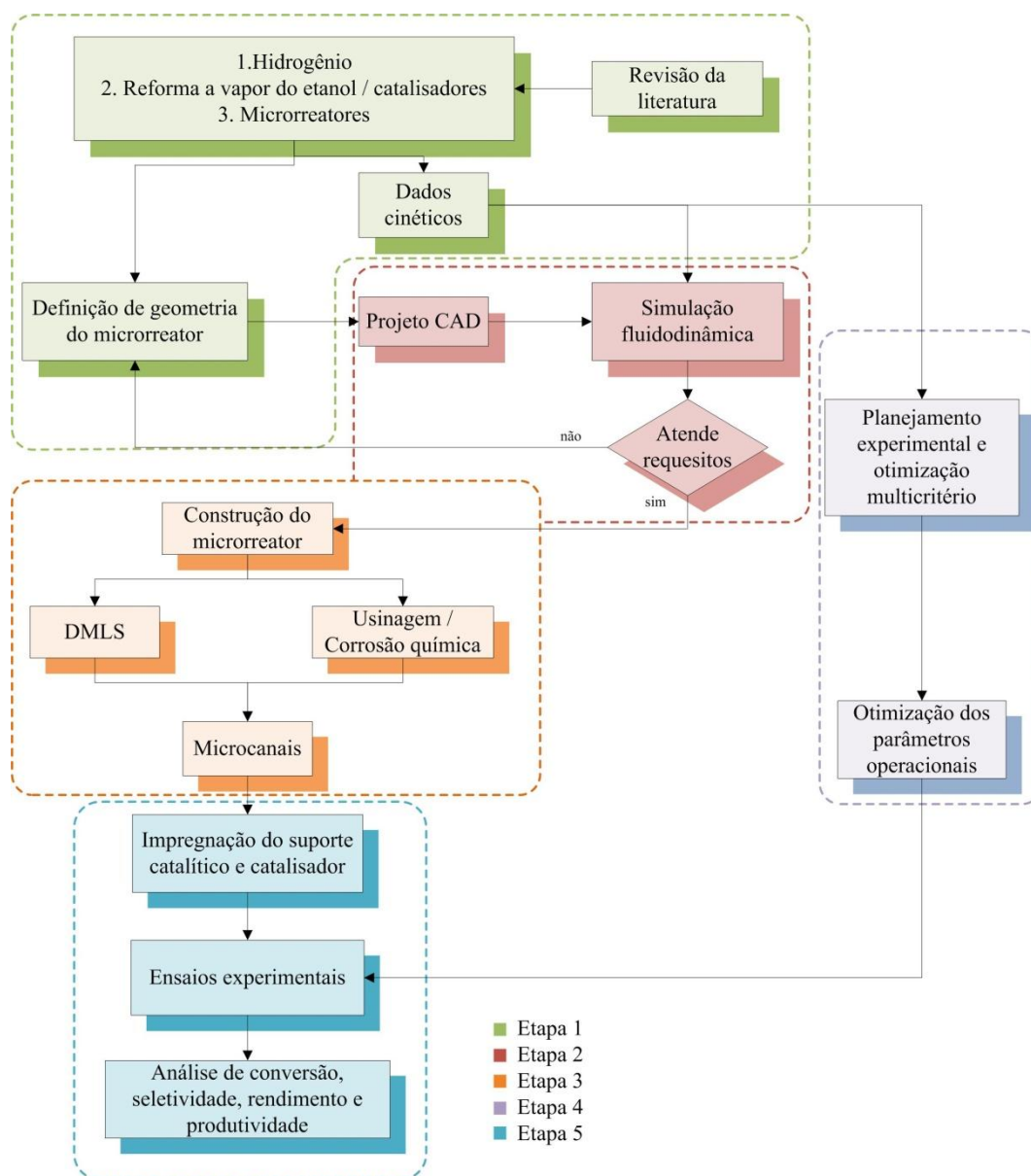


Figura 1. Visão geral da pesquisa.

2. Hidrogênio

O objetivo deste Capítulo é apresentar uma revisão geral sobre o hidrogênio e o processo de reforma a vapor do etanol. Serão discutidos o processo químico, os catalisadores e materiais de suporte e as condições operacionais para uma alta conversão e seletividade do hidrogênio. A termodinâmica do processo de reforma a vapor e três modelos cinéticos serão apresentados.

2.1. Introdução

A atual dependência dos combustíveis de origem fóssil associadas com as questões ambientais e econômicas tem aumentado a procura por soluções que diminuam esta dependência e ao mesmo tempo sejam ambientalmente amigáveis. Por um lado, no Brasil, as recém-descobertas de jazidas de petróleo tem proporcionado um aumento significativo nas pesquisas e investimentos relacionados a esse setor. Por outro, a percepção de que os materiais de origem fóssil geram um acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera tem favorecido o setor de tecnologias renováveis a buscar e propor processos alternativos com emissão neutra em CO₂. Neste contexto, dentre as atuais opções energéticas, destacam-se o hidrogênio e o uso de biomassa vegetal para produção de combustíveis líquidos que podem ser usados diretamente em motores à combustão, ou ainda no caso do etanol, como fonte de hidrogênio para células a combustível.

A utilização de hidrogênio em células a combustível é, sem dúvida, um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para geração de energia elétrica, como apresenta Rand *et al.* (2008):

...Por virtude de suas propriedades físicas e químicas, está claro que o hidrogênio tem potencial para ocupar uma posição no futuro cenário energético mundial. Não somente poderia se tornar um meio de transporte e armazenamento de energia - especialmente se a energia renovável se tornar dominante - mas também um combustível novo com propriedades distintas dos outros combustíveis. O Hidrogênio é uma escolha óbvia para uma economia baseado em baixa emissão de carbono, uma vez que não seriam liberados poluentes para atmosfera e ainda quando integrado com captura de carbono ou derivada de fontes e energia primária não fóssil, pouco ou nenhum dióxido de carbono contribuiria para as alterações climáticas.

Primeiramente para se entender o uso do hidrogênio para finalidades energéticas, faz-se necessário definir alguns conceitos sobre fonte e vetor energético, hidrogênio “verde” ou renovável e economia do hidrogênio, os quais envolvem o estabelecimento de tecnologias de produção, uso e armazenamento.

De acordo com Sørensen (2005) e Hughes e Agnolucci (2012), embora o hidrogênio seja o elemento mais abundante no universo, não existem reservas naturais deste componente. Assim, como o hidrogênio está sempre associado a outros elementos químicos nas estruturas moleculares tais como água, hidrocarbonetos, materiais orgânicos, etc., ele deve ser extraído destes compostos. Por essa razão, ele não deve ser confundido como uma fonte de energia, mas ser considerado como um vetor energético, algo no qual a energia é investida a fim de se obtê-la novamente em uma fase posterior, conceito também frequentemente utilizado como objeção para a praticabilidade energética deste gás.

O conceito sobre hidrogênio “verde” ou renovável depende exclusivamente do processo pelo qual o mesmo foi obtido, da origem da fonte de energia utilizada para sua obtenção (fóssil ou renovável) e se o carbono emitido durante sua produção for capturado de alguma forma (Dincer, 2012). Já o conceito sobre economia do hidrogênio é mais abrangente e envolve uma série de possibilidades. Segundo Bockris (2002), a economia do hidrogênio refere-se ao uso deste combustível para transportar energia proveniente de recursos renováveis a grandes distâncias e armazená-lo a fim de fornecê-las posteriormente em grandes quantidades. Shinnar (2003) discute a economia do hidrogênio como sendo a expectativa de substituir os combustíveis fósseis para a maioria dos usos.

Rand *et al.* (2008) enfatiza ainda que para essa economia baseada no hidrogênio são necessários a tomada de precauções com relação a segurança na produção, uso e armazenamento. Além disso, é importante distinguir sobre as fontes e aplicações deste gás: se utilizado como matéria prima ou vetor energético; se proveniente de recursos renováveis ou não renováveis; se aplicados em motores de combustão ou utilizados em células a combustíveis; ou se utilizado em aplicações estacionárias ou móveis. Assim, o papel que o H₂ vai desempenhar no futuro só será conhecido quando as pesquisas e os desenvolvimentos da área tiverem evoluído e também quando forem realizadas avaliações técnicas e econômicas dentro do cenário energético.

A aplicação deste gás para fins energéticos é um tema muito discutido, especialmente por oferecer soluções para os atuais problemas como poluição atmosférica, segurança no fornecimento de energia, a futura exaustão dos combustíveis fósseis e a redução da emissão de CO₂ associada com o uso desses combustíveis (Hughes e Agnolucci, 2012).

Apesar das potenciais soluções, o H₂ tem seus próprios problemas. Alguns críticos questionam se essa é ou não a melhor solução para a questão de segurança energética e sustentabilidade, visto que a atual tecnologia para sua produção tem um custo muito alto e muita energia é desperdiçada (Shinnar, 2003; Haryanto *et al.*, 2005). Entretanto, as soluções oferecidas pela aplicação somadas à eficiência das células a combustível na conversão em energia elétrica são pilares que sustentam o conceito de economia e uso do hidrogênio (Haryanto *et al.*, 2005).

De acordo com Dincer (2012), atualmente o mercado do hidrogênio representa cerca de 50 bilhões de dólares para 40 milhões de toneladas/ano, sendo mais utilizado como um reagente químico, nas refinarias de petróleo e produção de químicos, do que como combustível. De toda esta produção, aproximadamente 98% é proveniente de reações de compostos não renováveis como a reforma a vapor do gás natural, óleos e nafta e pela gaseificação do carvão. E como consequência do atual crescimento populacional espera-se também um aumento na demanda de hidrogênio, pelo menos para suprir as necessidades de produção de fertilizantes, insumos químicos e processamento dos combustíveis convencionais. Desta forma são procuradas alternativas sustentáveis que garantam esta demanda já existente e também para suprir as necessidades do uso como combustível.

Segundo a Comissão de Gestão e Estudos Estratégicos CGEE (2010) a utilização do H₂ como um vetor energético vem sendo avaliada com uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes para conversão em energia elétrica a partir do uso de células a combustíveis. Devido a grande diversidade de fontes e processos pelos quais este elemento pode ser produzido, colocam-no como um componente de integração entre as diversas tecnologias, como pode ser observado na Figura 2.

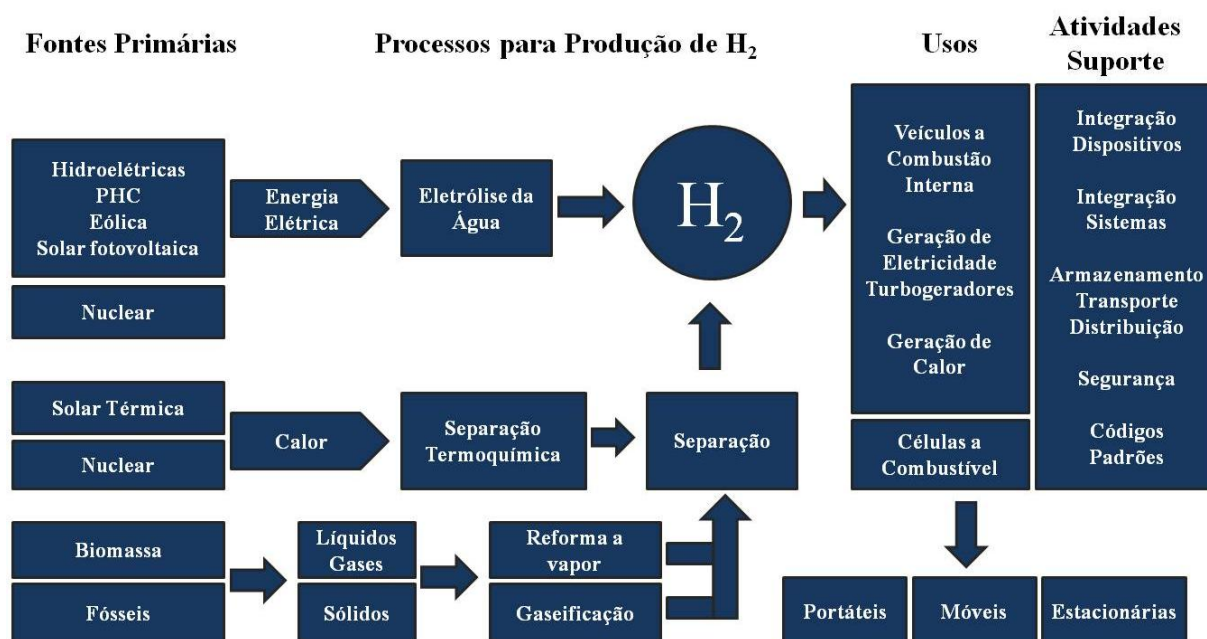


Figura 2. Possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético (CGEE, 2010).

2.2. Etanol

O Etanol, também conhecido como álcool etílico, é um líquido volátil, inflamável e incolor produzido a partir da fermentação de açúcares, amidos e biomassa celulósica (Demirbaş, 2005). Caracterizado por um grupo hidroxila e uma cadeia curta de carbono, é um solvente versátil, miscível com água e outros solventes orgânicos (Silveira *et al.*, 2009). Também utilizado como biocombustível, a atual produção é proveniente principalmente da cana-de-açúcar, beterraba e culturas de amido (Mussatto *et al.*, 2010).

A viabilidade e rendimento da produção do bioetanol estão na escolha e disponibilidade de sua matéria prima, o que pode variar consideravelmente dependendo da localização geográfica e também da estação do ano. Além disso, a composição química da biomassa, práticas de cultivo, disponibilidade e uso da terra, emissão de gases estufa, uso de pesticidas, erosão do solo, contribuição para biodiversidade, perda do valor da paisagem e disponibilidade de água são alguns fatores que também são levados em conta no processo produtivo (Balat, 2011). O Brasil possui uma grande extensão de terras férteis, grande disponibilidade de água, um clima bastante regular e muitos destes fatores favorecem a produção de bioetanol, tanto que segundo Macedo *et al* (2008) e Walter *et al* (2011), o bioetanol produzido a partir da cana-de-açúcar atualmente tem

um rendimento agrícola e de etanol produzido em torno de $87 t_{\text{cana}}/\text{ha}$ e $86 L_{\text{etanol}}/t_{\text{cana}}$, o que resulta em aproximadamente $7500 L_{\text{etanol}}/\text{ha}$. Para Hotza e Diniz Da Costa (2008), o Brasil se destaca como um entre os maiores produtores e exportadores de etanol, onde é descrito às vezes como uma superpotência em bioenergia, o que o coloca em uma posição importante no cenário mundial.

Embora o uso dos biocombustíveis tenha apresentado benefícios como uma alternativa aos combustíveis de origem não renovável, questões relacionadas com a competição do uso da terra voltada para esta finalidade em prejuízo à produção de alimentos têm sido discutida (Goldemberg *et al.*, 2008; Smeets *et al.*, 2008; Egeskog *et al.*, 2011). No entanto, em trabalho realizado Mussatto *et al.* (2010) são apresentadas algumas tendências das tecnologias de produção do etanol bem como as perspectivas para se expandir o mercado visando maximizar a produção e ainda reduzir a competição por alimentos, como é o caso do etanol de segunda e terceira geração. O diagrama da Figura 3 simplifica o processo de produção comparando a primeira, segunda e terceira geração do etanol e são descritos a seguir.

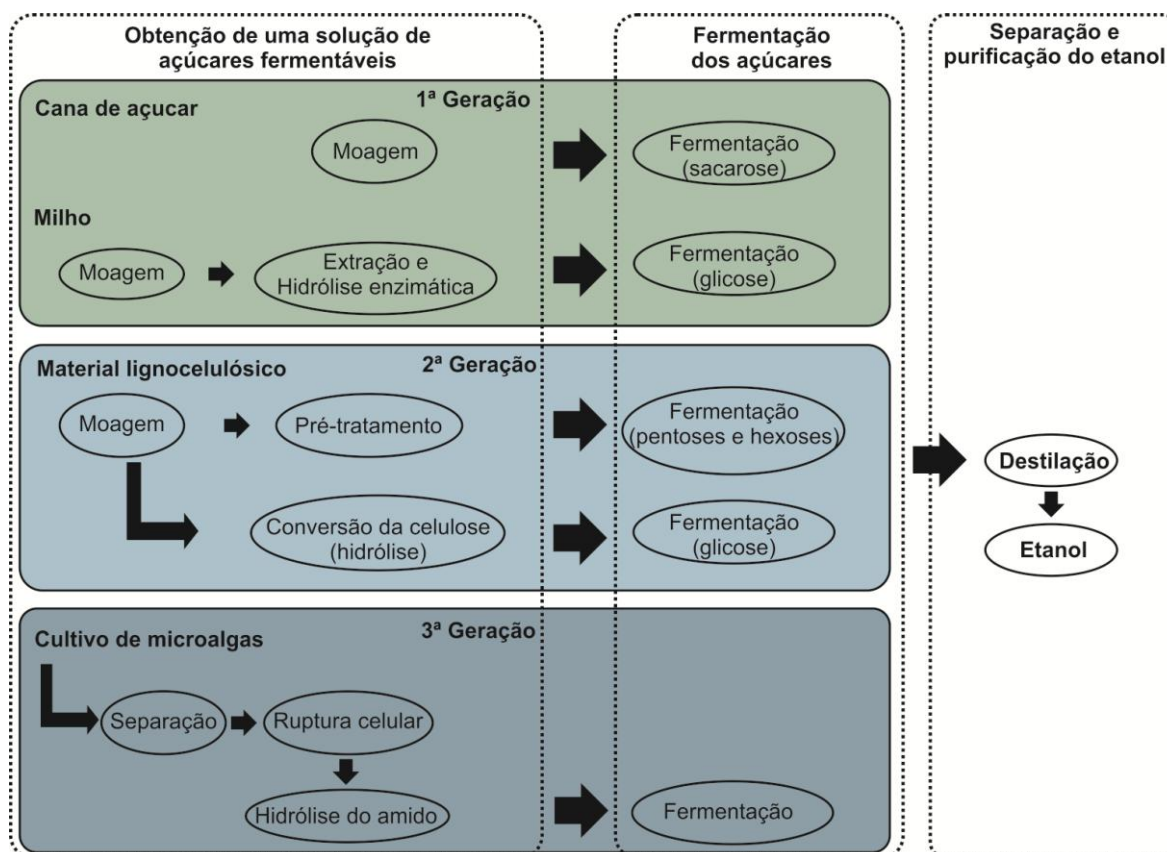


Figura 3. Diagrama dos processos produtivos do etanol de 1ª, 2ª e 3ª geração. Adaptado de Mussatto *et al.*, (2010)

- Geralmente o processo de produção é realizado em 3 etapas: (1) Obtenção de uma solução de açúcares fermentáveis; (2) fermentação dos açúcares em etanol; e (3) separação e purificação do etanol. A principal diferença entre os processos está na etapa antes da fermentação. Para o etanol de primeira geração o processo consiste na moagem da cana-de-açúcar ou beterraba para extração do caldo de açúcares seguido da fermentação e destilação. Ou ainda, quando utilizado amido de grãos após a moagem, o amido é submetido a uma hidrólise enzimática para formar os monômeros de glicose para posterior fermentação e separação.

- A produção do etanol de segunda geração é mais complexa, pois são utilizados materiais lignocelulósicos como matéria prima. O processo pode ser dividido basicamente em quatro fases: (1) pré-tratamento para tornar celulose e hemicelulose mais acessíveis aos processos subsequentes. Esta etapa é geralmente realizada em dois estágios, o primeiro para redução no tamanho das partículas de forma mecânica; no segundo a biomassa é tratada quimicamente para torná-la mais digerível através de uma diluição ácida ou alcalina, explosão a vapor, entre outras; (2) hidrólise ácida ou enzimática para quebrar os polissacarídeos em açúcares simples; (3) fermentação dos açúcares (hexoses e pentoses) usando micro-organismos para formar etanol; (4) separação e concentração do etanol produzido.

- O etanol de terceira geração utiliza microalgas como matéria prima. Neste processo, primeiramente é realizado o cultivo das microalgas em fotobioreatores para posterior concentração da biomassa e extração do amido das células (meios mecânicos ou enzimáticos). Após esta extração, o amido é submetido a uma hidrólise para formação dos açúcares fermentáveis para em seguida serem fermentados a etanol e destilados.

2.2.1. Etanol como fonte de hidrogênio

O hidrogênio, como já discutido, pode ser produzido a partir de diversas matérias primas tanto as de origem fóssil quanto renovável. Entretanto, as atuais questões relacionadas à emissão de poluentes atmosféricos e o consequente acúmulo de dióxido de carbono proveniente de fontes fósseis tem favorecido a aplicação dos recursos renováveis como fonte para produção deste gás. Assim, o etanol surge como uma alternativa atraente e promissora por várias outras razões além de ser renovável: é de fácil transporte; biodegradável; apresenta baixa toxicidade; se decompõe na presença de vapor de água em meio reacional em uma mistura rica em H_2 e livre de enxofre

(Haryanto *et al.*, 2005). Além disso, contém alto índice de hidrogênio, de fácil armazenagem e manuseio, e quase todo dióxido de carbono liberado no processo é reabsorvido durante o crescimento da biomassa (Ni *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2007; Profeti *et al.*, 2009a; Moharana *et al.*, 2011).

2.3. Células a combustível

A teoria que explica a geração de energia elétrica por meio das células a combustíveis é bastante complexa e será brevemente discutida a fim de se destacar a importância do uso do hidrogênio como vetor energético e como esta tecnologia tem impulsionado os estudos a respeito dos processos de produção e uso do H_2 .

As células a combustíveis são dispositivos eletroquímicos projetados para converter a energia química de um combustível, no caso o gás hidrogênio, diretamente em energia elétrica, garantindo alta eficiência e baixo impacto ambiental. Além disso, de forma diferente dos métodos convencionais de geração de energia, elas não ficam restritas as limitações termodinâmicas e à eficiência de Carnot (NETL, 2004). Segundo Solomon e Banerjee (2006) e Hotza e Diniz Da Costa (2008) apenas de 30% da energia é aproveitada no uso do etanol nos sistemas de combustão convencionais.

A Figura 4 representa de forma geral o esquema de funcionamento de uma célula a combustível, o hidrogênio é alimentado no anodo (eletrodo negativo) e um oxidante é alimentado no cátodo (eletrodo positivo). As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos para produzir uma corrente através de um eletrólito, que é utilizada para uma determinada finalidade. Ao contrário das baterias, as células a combustível devem de ser alimentadas constantemente para permitir uma operação contínua (NETL, 2004).

Vários tipos de células a combustível estão disponíveis e também em diferentes estágios de desenvolvimento. A classificação mais comum vai de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, os quais podem ser: PEMFC (*polymer electrolyte membrane fuel cell*), AFC (*alkaline fuel cell*), PAFC (*phosphoric acid fuel cell*), MCFC (*molten carbonate fuel cell*), e SOFC (*solid oxide fuel cell*) para Sørensen (2005) e ainda pode-se incluir as DMFC (*direct methanol fuel cell*) e DEFC (*direct ethanol fuel cell*).

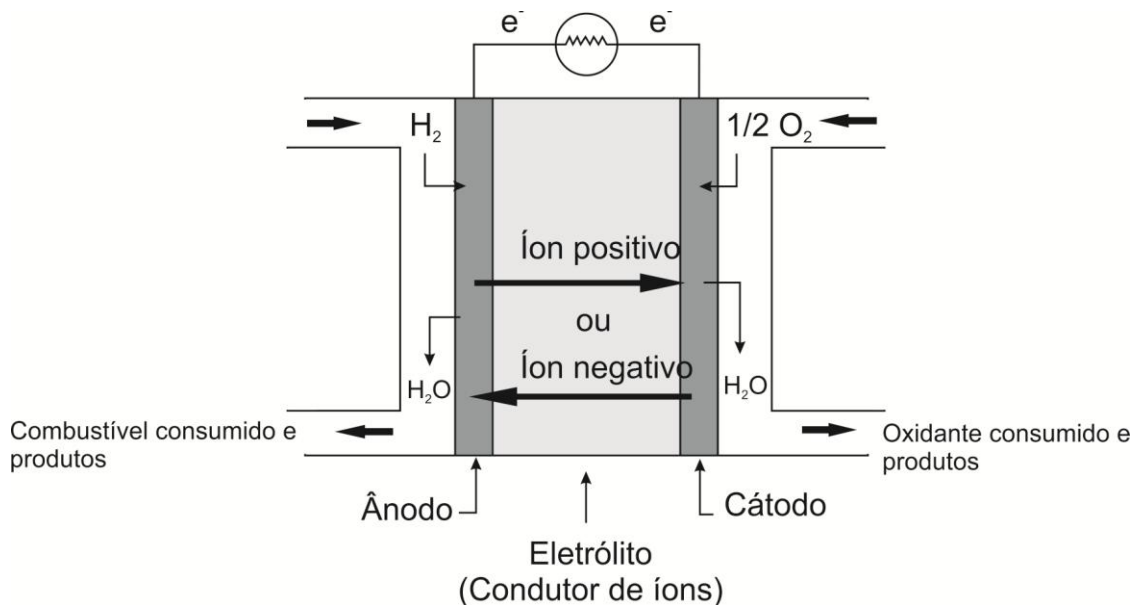


Figura 4. Esquema de funcionamento de uma célula a combustível. Adaptado de NETL (2004) e Shekhawat *et al.* (2011).

Um ponto vital para o correto funcionamento das células a combustível são as impurezas provenientes do estágio de produção e purificação do hidrogênio. Para o caso das PEMFC, a presença de CO acima de 10 ppm causa o envenenamento do células, prejudicando seu funcionamento (Ioannides, 2001; Ni *et al.*, 2007; Profeti *et al.*, 2009a).

Outro fato importante é a estreita relação das células combustíveis com outras tecnologias como as de produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio. Quanto mais eficientes, baratas e seguras elas forem mais atraente serão para as diversas aplicações. Assim, o desenvolvimento de tecnologias em qualquer uma das áreas reflete no aprimoramento de toda a cadeia de produção e uso, sustentando uma evolução em paralelo.

Este fato pode ser observado no relatório publicado pelo U.S Department of Energy (2012), Figura 5, que reporta os números cumulativos de patentes concedidas entre os anos 2000 e 2012. Para as três áreas relacionadas, célula a combustível, armazenamento, produção e distribuição nota-se um aumento bastante sugestivo ao longo dos anos no número de patentes concedidas. Isto demonstra a co-dependência das respectivas áreas tornando cada vez mais viável a produção do hidrogênio e aplicação para finalidades energéticas.

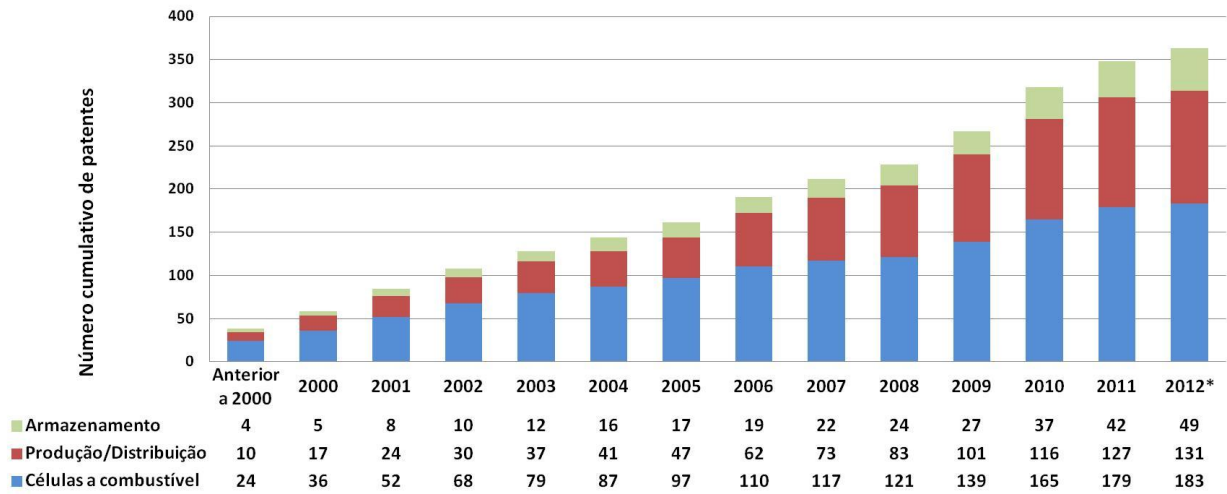
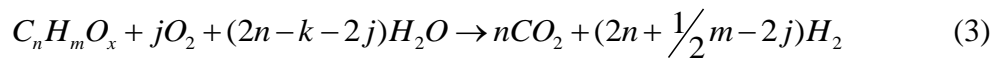
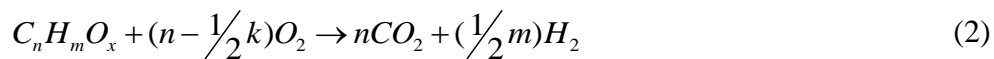
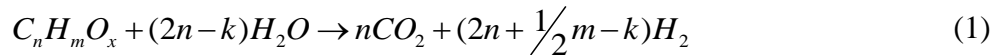


Figura 5. Número cumulativo de patentes concedidas ao longo dos anos. Adaptado de U.S Department of Energy (2012)

2.4. Produção de Hidrogênio por Processos Catalíticos

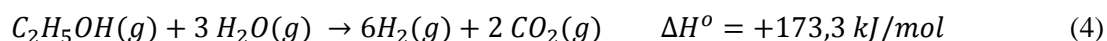
A reação catalítica representa a essência do processo de conversão dos combustíveis em hidrogênio e dióxido de carbono. Basicamente esta produção pode ser realizada por meio de três reações catalíticas representadas de forma genérica abaixo: (1) Reforma a vapor (*SR*), (2) Oxidação parcial (*POX*) e (3) Reforma autotérmica (*ATR*). A reforma a vapor é a mais eficiente para produção de hidrogênio, entretanto, como é uma reação endotérmica, é necessária uma fonte externa de aquecimento. A oxidação parcial é uma reação exotérmica atraente, mas possui baixo rendimento de hidrogênio comparado com a reforma vapor. Já a reforma autotérmica combina as duas reações para balancear o consumo de energia requerido para reforma a vapor e a energia produzida na oxidação parcial. Neste processo a conversão é realizada em apenas um reator sem a necessidade de implementar métodos de transferência de calor entre as reações exotérmicas e endotérmicas (Cheekatamarla e Finnerty, 2006; Gunther, 2008).



2.4.1. Reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor do etanol é uma reação endotérmica que ocorre em temperaturas acima de 300°C, tem sido muito estudada devido ao alto rendimento proporcionado para formação de hidrogênio, Equação 4. Neste processo uma mistura, na fase vapor, de água e etanol reagem sobre um catalisador apropriado para quebra da ligação C-C da molécula e produzir uma mistura de H₂ e CO₂. Embora a taxa molar (água-etanol), na estequiometria da reação seja três, valores maiores que este tem sido utilizados para prevenção da formação de coque sobre os catalisadores. O uso de altas relações é vantajoso, pois pode diminuir o custo da destilação do etanol e favorecer a reação de deslocamento de água, minimizando o CO formado e aumentando o rendimento de H₂. Embora isto represente um benefício, esta relação fica limitada ao custo de energia do sistema, pois o excesso de água representa um acréscimo no custo de geração do vapor (Lui *et al.*, 2009).

Montané *et al.* (2011) sugere o uso direto do bioetanol com excesso de água nos processadores de combustíveis acoplados em células a combustíveis, desta forma diminui-se o custo final de produção, uma vez que o etanol atualmente utilizado em motores a combustão requerem a destilação. Em estudo realizado por Akande *et al.* (2006) foi identificado que o bioetanol bruto, ou seja, sem destilação, contém aproximadamente 12% em volume de etanol e 86% de água junto com traços de impurezas, como glicerina e ácido láctico.



Outro ponto importante na reação é a escolha do catalisador e as condições de processo, os quais podem levar a diferentes caminhos de reação resultando em produtos indesejados. Portanto, uma boa definição do tipo de catalisador e das condições de operação do reator será determinante no processo podendo ou não favorecer as rotas desejadas (Haryanto *et al.*, 2005; De Lima *et al.*, 2008; Resini *et al.*, 2009). De acordo com Ni *et al.* (2007) algumas das reações que podem ocorrer paralelamente durante o processamento do combustível são descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Possíveis caminhos de reação na reforma a vapor do etanol (Ni *et al.*, 2007)

Reação	Equação	Notas
Reforma - Fornecimento suficiente de vapor	$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	Caminho ideal, máxima produção de hidrogênio Produtos indesejáveis, baixa produção de hidrogênio Caminho de reação de produção de hidrogênio na pratica
Reforma - Fornecimento insuficiente de vapor	$C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	
Desidrogenação	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$	
Decomposição do acetaldeído	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	Caminho indesejado, fonte de formação de coque
Reforma do acetaldeído	$C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	
Desidratação	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	
Formação de coque	$C_2H_4 \rightarrow \text{coque}$	
Decomposição	$C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$ $2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$ $C_2H_5OH \rightarrow 0,5 CO_2 + 1,5 CH_4$	
Reação da decomposição de produtos		Reduz a formação de coque, aumenta produção de hidrogênio
Metanação	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	
Decomposição do metano	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	
Reação de Boudouard	$2CO \rightarrow CO_2 + C$	
Reação de deslocamento de água	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	

2.4.1.1. Aspectos termodinâmicos e mecanismos de reação

Segundo Rossi *et al.* (2009) a análise termodinâmica permite o estudo e a predição das melhores condições de processo para minimização das reações indesejadas. Os estudos termodinâmicos sobre a reforma a vapor do etanol têm recebido especial atenção na literatura e muitos trabalhos têm sido publicados (Vaidya e Rodrigues, 2006).

Garcia e Laborde (1991) demonstra que é possível obter hidrogênio pela reforma a vapor do etanol em temperaturas maiores que 277 °C e 1 atm de pressão. No estudo dos autores, o metano foi encontrado como o subproduto mais importante e a produção foi favorecida a altas temperaturas, baixas pressões e altas razões molares.

Da mesma forma Alonso *et al.* (2009) mostra que temperaturas acima de 230°C são suficientes para realizar esta reação, e foram observados que a razão molar (H₂O:C₂H₅OH) devem ser maiores que as estequiométricas para se prevenir a formação de coque e a consequente desativação do catalisador. Além disso, um fornecimento adequado de vapor, além de melhorar a seletividade do H₂, minimiza as reações de desidratação e decomposição do etanol.

Lui *et al.* (2009) faz uma análise detalhada utilizando gráficos da variação da energia livre de Gibbs para as reações envolvidas. Como se pode observar na Figura 6a, as linhas 1, 3, 4, 5 e 6 tornam-se mais negativas acima de 200°C o que indica o favorecimento termodinâmico das reações com o aumento da temperatura. Para a reação de deslocamento de água (WGS), linha 2, verifica-se que temperaturas acima de 500°C prejudica o equilíbrio da reação resultando em uma quantidade significativa de CO não convertido. O ponto mais favorável desta reação é encontrado em torno de 150°C.

A Figura 6b mostra a variação da energia livre de Gibbs para a reforma a vapor e decomposição de alguns subprodutos gerados durante a reforma a vapor do etanol. Nota-se que a decomposição do acetaldeído é favorecida mesmo à temperatura ambiente enquanto que a reforma a vapor tanto do acetaldeído quanto do etileno requer temperaturas acima de 250°C. Para a reforma a vapor do metano são necessárias temperaturas acima de 650°C.

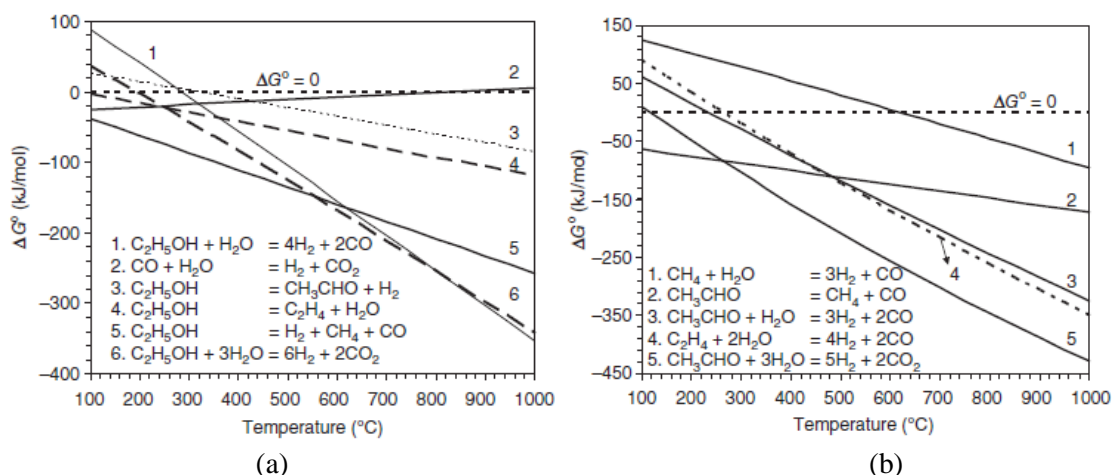


Figura 6. (a) Variação na Energia Livre na reforma a vapor, decomposição, desidrogenação, desidratação do etanol e WGS; (b) variação da energia livre da reforma a vapor do acetaldeído, etileno e metano (Lui *et al.*, 2009).

Como pode ser observado, a reforma a vapor do etanol envolve um complexo sistema de reações e tanto a pureza como o rendimento do hidrogênio dependem das rotas das reações, determinados pelos tipos de catalisadores, e de variáveis como pressão, temperatura e taxa molar dos reagentes. Wang e Wang (2008) propõe algumas condições ótimas para reação, descritas na Tabela 2. Do ponto de vista prático a operação do reator deve ser realizada em temperatura e razão água-etanol tão baixa quanto possível para o baixo consumo de energia. Segundo este autor, altas pressões restringem a formação de hidrogênio. Entretanto, a formação de coque diminui com o aumento da razão molar água-etanol a 1 atm e o aumento na pressão favorece a formação de coque a razões molares 1, 3 e 6.

Tabela 2. Condições de operação ótimas para reforma vapor do etanol (Wang e Wang, 2008).

Condições ótimas de operação	
Temperatura (K)	900-1200
Pressão (atm)	1
H ₂ O/C ₂ H ₅ OH	3-6
Resultados	
Conversão de C ₂ H ₅ OH (%)	100
Rendimento de H ₂ (%)	60.52-83.58
Rendimento de CO (%)	32.82-79,60
Rendimento de CH ₄ (%)	0-19.48

No estudo feito por Rabenstein e Hacker (2008) os principais componentes à baixa temperatura são metano e monóxido de carbono. Enquanto que com o aumento da temperatura, acima de 400°C, o metano é reduzido e a quantidade de hidrogênio aumenta fortemente, assim como o monóxido de carbono. Além disso, também verificaram que a baixa razão água-etanol e temperatura favoreceram a formação de coque.

2.4.1.2. Catalisadores

A escolha do catalisador tem um papel crucial na reação, pois cada um induzirá a diferentes rotas e, portanto é vital para o bom funcionamento do reator. Uma grande variedade de catalisadores tem sido pesquisadas para este propósito a maioria em metais de base como Ni, Cu, Co ou metais nobres como Rh, Pt, Ru, Pd e Ir. Entretanto, apenas a presença destes elementos geralmente não é suficiente para uma produção desejável de hidrogênio, assim a fase ativa é

depositada sobre um material de suporte apropriado, normalmente algum tipo de óxido, para melhoria da área superficial e da função catalítica (Haryanto *et al.*, 2005; Vaidya e Rodrigues, 2006; Ni *et al.*, 2007; Bshish *et al.*, 2011). Nas seções seguintes será apresentada uma visão geral dos catalisadores utilizados.

2.4.1.2.1. Catalisadores baseados em níquel

Fatsikostas *et al.* (2001) conduziu testes catalíticos para a reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Ni/La₂O₃ em temperaturas de 300 a 800°C. Foi verificado que este catalisador possui uma alta atividade e estabilidade para a reação, sendo um excelente candidato para os reatores de reforma. Em outro trabalho a mesma reação foi estudada com Ni suportado sobre diferentes materiais (La₂O₃, Al₂O₃, YSZ e MgO) e também conclui que Ni/La₂O₃ foi o que apresentou melhores resultados (Fatsikostas *et al.*, 2002).

Comas *et al.* (2004) testou o catalisador Ni/Al₂O₃ e foi observado a necessidade de uma razão (água-etanol) de 6:1 e alta temperatura para promover um alto rendimento e seletividade na produção de hidrogênio assim como melhorar a reforma do metano e limitar a deposição de carbono. Além disso, não encontrou evidências que a reação de deslocamento de água (WGS) ocorre sobre o catalisador. O etileno e acetaldeído foram tidos como produtos intermediários formados pela desidratação e desidrogenação. O metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio foram produtos finais obtidos pela reforma a vapor do acetaldeído e etileno.

Akande *et al.* (2005) também utilizou um catalisador de Ni suportado sobre Al₂O₃, no entanto analisou o efeito dos métodos de síntese do catalisador, como precipitação, coprecipitação e impregnação e a carga de Ni depositada, sobre o desempenho do catalisador. Foi observado que os catalisadores com 15% de carga apresentaram os melhores resultados de conversão enquanto que o método de coprecipitação favoreceu a seletividade e rendimento de hidrogênio. Além disso, a formação de coque foi observada, mas estabilizada depois de 180 minutos de reação.

Sun *et al.* (2005) avaliou a atividade catalítica de três tipos de catalisador Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃, Ni/Al₂O₃ em uma faixa de temperatura que variou de 250 a 350°C. Ficou evidente que cada um dos catalisadores apresentaram diferentes atividades catalíticas e seletividades, o que foi

atribuído ao tamanho dos cristais de Ni formados sobre a superfície do catalisador. As melhores taxas de produção do hidrogênio foram obtidas pelos catalisadores Ni/La₂O₃ e Ni/Y₂O₃.

Yang *et al.* (2006) fez uma investigação utilizando o catalisador Ni/ZnO e comparou com Ni/La₂O₃, Ni/MgO e Ni/ γ -Al₂O₃. De acordo com os autores, o catalisador suportado em óxido de zinco apresentou o melhor resultado em termos de seletividade e distribuição dos subprodutos em temperaturas acima de 520°C, alta razão água-etanol e carga de Ni estabelecida em 20%. Da mesma forma, Homs *et al.* (2006) definem que o Ni suportado sobre o ZnO não são apropriados para a reforma a vapor do etanol sob condições de baixas temperaturas.

Em trabalho de Coleman *et al.* (2009) a reação foi estudada com o Ni depositado sobre MgO e Al₂O₃ em temperaturas entre 500 e 650°C. Comparando a atividade catalítica, estabilidade e seletividade de H₂ dos óxidos puros com os óxidos misturados, estes últimos apresentaram desempenho superior, o que foi atribuído à presença equilibrada de sítios ácidos e básicos no suporte, definido como MgAl₂O₄, e a consequente melhoria na distribuição da fase ativa do Ni. Além disso, a temperatura de 650°C promoveu os melhores rendimentos e não houve sinais de desativação após 20h de operação.

Profeti *et al.* (2009a) avaliou o desempenho do Ni/La₂O₃-Al₂O₃ modificado com metais nobres (Pt e Pd) em temperaturas de 450 a 600°C e verificou que esta adição promoveu uma melhor conversão do etanol e diminuiu a formação de coque independente da natureza ou concentração do metal nobre.

Lindo *et al.* (2010) estudou o desempenho da reforma a vapor do etanol sobre catalisador Ni/Al-SBA-15 e embora o catalisador tenha apresentado uma boa atividade para conversão do etanol, também apresentou uma baixa seletividade de H₂. Esta seletividade foi devido à incorporação de átomos de Al na estrutura o que favoreceu a formação de sítios ácidos responsáveis pela desidratação do etanol e formação de coque na superfície. No entanto, a não incorporação de Al na estrutura rendeu para o catalisador Ni/SBA-15 a melhor seletividade e também baixa deposição de coque.

Liu *et al.* (2010) estudou a reforma a vapor do etanol sobre um compósito de óxidos Ni-La. A 325°C foi observada a conversão total do etanol e a 450°C o rendimento de H₂ chegou a 98%. Além disso, em temperaturas abaixo de 400°C o rendimento atingiu valores de 86,6%, o

que demonstra que os compósitos baseado em LaNiOx são excelentes para reforma a vapor do etanol em temperaturas abaixo de 400°C.

2.4.1.2.2. Catalisadores baseados em cobalto

Entre os estudos sobre a reforma a vapor do etanol, o Cobalto aparece como uma alternativa de menor custo devido ao seu desempenho e a sua alta atividade para quebra da ligação C-C a temperaturas relativamente baixas (350 - 450°C). Nesta faixa de temperatura tem sido relatadas uma boa seletividade para H₂ e CO₂, tendo o CH₄ como o único subproduto (Llorca *et al.*, 2002; Llorca *et al.*, 2003).

Haga *et al.* (1997) estudou o desempenho do cobalto sobre diferentes materiais de suporte e verificou que a formação de H₂ diminuiu seguindo a ordem dos catalisadores: Co/Al₂O₃ > Co/MgO > Co/ZrO₂ > Co/SiO₂. O catalisador Co/Al₂O₃ apresentou a maior seletividade (67 % a 400°C) além de suprimir as reações de metanação do CO e decomposição do etanol. Em uma avaliação sobre o mesmo catalisador (Co/Al₂O₃) Llorca *et al.* (2002) analisaram a influência dos métodos de preparação e precursores utilizados sobre o desempenho e características estruturais do catalisador. Embora a seletividade encontrada seja diferente, outras associações de Co e material suporte foram estáveis o suficiente e capazes de produzir H₂ livre de CO a baixas temperaturas, como o Co/ZnO que atingiu a completa conversão do etanol e seletividades de aproximadamente 71%.

O desempenho também foi testado por Song *et al.* (2007) sobre suportes γ -Al₂O₃ TiO₂ e ZrO₂ contendo 10% de Co. Entre os materiais suportes estudados, a zircônia promoveu uma maior dispersão do metal e maior rendimento de H₂, em torno de 92 % (5,5 mol de H₂ por mol de etanol alimentado) a 550°C.

Barroso *et al.* (2010) avaliaram a reforma a vapor do etanol sobre o catalisador CoZnAl em uma faixa de temperatura entre 500 e 600°C e encontraram boa atividade do catalisador mas com diferenças de desempenho quando aplicado diferentes quantidades de cobalto. Uma alta seletividade de H₂ foi encontrada e os únicos produtos a 600°C foram CO, CO₂ e uma quantidade mínima de CH₄.

2.4.1.2.3. Catalisadores baseados em cobre

Os catalisadores baseados em cobre são menos estudados para reforma a vapor do etanol, visto o número reduzido de artigos. De acordo com Rostrup-Nielsen e Hansen (2011) o cobre não é adequado para a quebra da ligação de carbono e por essa razão é pouco estudado. Apesar disso, parece ser bem promissor quando associado a outros elementos.

Embora o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ seja geralmente aplicado em processos de reforma a vapor do metanol, Cavallaro e Freni (1996) investigaram esta composição para reforma de etanol e encontraram boa atividade catalítica em temperaturas acima de 360°C. Da mesma forma Lorenzut *et al.* (2011) estudaram uma série de catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por diferentes métodos e modificados com a adição de Ni e Co. Apesar das análises indicarem diferenças na textura e estrutura dos catalisadores, a atividade catalítica não foi significativamente afetada. Além disso as reações de desidrogenação do etanol a acetaldeído e hidrogênio foram favorecidas a 350°C e em temperaturas maiores que esta a atividade relatada ainda é baixa devido à baixa função do cobre na quebra da ligação C-C.

Homs *et al.* (2006) verificaram baixa atividade catalítica para o catalisador Cu/ZnO em temperaturas abaixo de 450°C. A conversão foi menor que 20% e o principal produto além do H₂ foi o acetaldeído, indicando o favorecimento da desidrogenação. Em uma série de estudos realizada por Maia *et al.* (2007) sobre o catalisador Cu/Al₂O₃ foi identificada a formação de eteno devido aos sítios ativos da alumina. Além disso, a incorporação de Ni foi estudada e ficou demonstrado que o modo e a ordem como os catalisadores são impregnados afetaram o desempenho das reações.

Na investigação de Alonso *et al.* (2009) sobre o catalisador Cu/Nb₂O₅ foram identificados na composição final hidrogênio, dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono, etano, etileno e acetaldeído. As principais reações favorecidas para este catalisador foram a desidrogenação, reforma e decomposição do etanol. Neste estudo também foram incorporados outros metais (Pd e Ru), que melhoraram significativamente o desempenho da reação e também resistência à desativação.

2.4.1.2.4. Catalisadores baseados em metais nobres

A reforma a vapor do etanol tem sido amplamente estudada sobre metais nobres, como Rh, Pt, Ru, Pd e Ir. Fierro *et al.* (2003) relatou grande atividade e seletividade para produção de H_2 com o catalisador Rh/ Al_2O_3 na reforma oxidativa do etanol. O desempenho do catalisador pode ser classificado na seguinte ordem $Pt < Pd << Ru < Rh$ com 5% de carga a 700°C. Cavallaro (2000) estudou a reação de reforma a vapor sobre o mesmo tipo de catalisador e identificou na saída somente produtos C_1 a 700°C. Além disso, a formação de coque pode ser prevenida a altas temperaturas utilizando uma quantidade suficiente de Rh e excesso de água. No estudo de Aupretre *et al.* (2004) a reação foi realizada com o mesmo catalisador, contudo a 1.1 MPa de pressão e concluiu que a natureza do precursor do metal bem como a carga dele influenciaram fortemente o desempenho do catalisador.

Roh *et al.* (2006) realizaram um estudo sobre o catalisador Rh/ CeO_2 - ZrO_2 e verificaram sua desativação a altos fluxos e baixa temperatura. Entretanto a incorporação de 0.5% de K no catalisador teve um efeito positivo na estabilidade e na atividade catalítica, enquanto quantidades maiores que 0,5% tiveram um efeito negativo. Porém, o catalisador desativado pode ser completamente regenerado em temperaturas superiores a 200°C.

Breen *et al.* (2002) estudou uma faixa de catalisadores metálicos para reforma a vapor do etanol. O suporte baseado em Al_2O_3 promoveu a desidratação do etanol a etileno e a ordem de atividade dos metais é $Rh > Pd > Ni = Pt$. Para o suporte CeO_2 - ZrO_2 o etileno não foi formado e a ordem de atividade dos metais foi de $Pt \geq Rh > Pd$. No trabalho de Diagne *et al.* (2002) um rendimento de 5,7 mol de H_2 por mol de etanol alimentado pode ser produzido na faixa de temperatura de 350 a 450°C sobre o catalisador Rh/ CeO_2 - ZrO_2 com excesso de água. Chen *et al.* (2010) demonstraram que o catalisador de Rh-Fe/ $Ca-Al_2O_3$ foi capaz de produzir um gás rico em H_2 e uma quantidade extremamente baixa de CO em temperaturas entre 350 e 400°C. Outros estudos sugerem que os catalisadores baseados em Rh são promissores (Freni, 2001; Wanat, Venkataraman *et al.*, 2004)

Koh *et al.* (2008) encontram que a alumina impregnada com nano partículas de Ru e Ru-Pt são altamente eficientes para produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol, o que foi atribuído pelo menos em parte ao pequenos agrupamentos das nanopartículas. Liguras *et al.*

(2003) estudou a reação catalisada por Ru na faixa de temperatura 600 a 850°C. Foi encontrado aumento na conversão do etanol e seletividade do H₂ com o aumento na quantidade de Ru sobre o suporte Al₂O₃. Além disso, o catalisador também foi estável e seletivo para os suportes MgO e TiO₂.

No trabalho de De Lima *et al.* (2008) o desempenho catalítico do catalisador Pt/CeZrO₂ foi investigado sob a faixa de temperatura de 500 a 800°C. À baixa temperatura, o catalisador desativou significativamente para a reforma a vapor, contudo a adição de oxigênio na alimentação melhorou a estabilidade do catalisador do ponto de vista da conversão; entretanto esta adição também diminuiu a seletividade do H₂, visto a reação de formação de H₂O. O aumento na razão água-etanol e temperatura também levaram a maior estabilidade do catalisador e favorecimento da reação de reforma. Navarro *et al.* (2005) estudou a reforma oxidativa do etanol sobre o catalisador Pt/Al₂O₃ modificado com Ce e La. A adição de Ce teve um efeito positivo na produção de hidrogênio, já a presença de La não favoreceu a conversão do etanol. Quando Ce e La foram adicionados juntos o catalisador teve uma atividade muito baixa.

2.4.1.3. Cinética de reação

Segundo Vaidya e Rodrigues (2006) a reforma a vapor do etanol é uma reação catalítica heterogênea (gás - sólido) que envolve uma série de processos de transferência de massa tais como: a difusão dos reagentes da fase gasosa para a superfície do catalisador, difusão interna nas partículas com reação química nos centros ativos e difusão dos produtos. Qualquer um destes processos (internos ou externos) podem influenciar as taxas de reação química, e isto pode ser confirmado pela grande discrepância entre os valores de energia de ativação encontrados na literatura. Alguns destes valores podem ser observados na Tabela 3. Diversos modelos cinéticos têm sido propostos para representar os esquemas de reação. Akande *et al.* (2006) estudou a reforma a vapor do etanol e sugeriu um modelo cinético simples para explicar o processo de reforma sobre o catalisador Ni/Al₂O₃ (Equação 5) e propôs o seguinte modelo de potência.

$$-r_{\text{EtOH}} = k_0 e^{-E/RT} C_{\text{EtOH}}^n \quad (5)$$

Os parâmetros da equação de taxa de reação são apresentados na Tabela 3. No artigo dos autores foi utilizada duas formas de expressão da taxa de reação, uma considerando a taxa de fluxo molar do etanol e outra a concentração molar do etanol. Neste trabalho será assumido que a concentração molar é a forma correta de aplicação desta equação.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos e faixa das variáveis de operação.

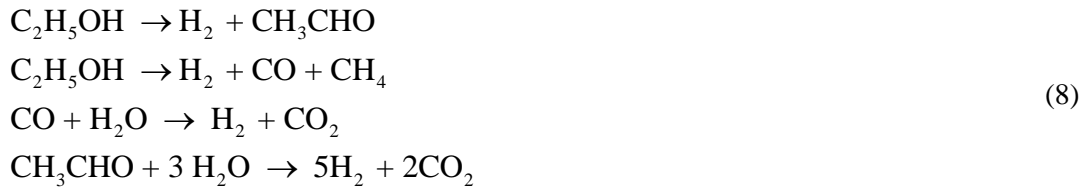
Parâmetro	Valor	T [K]	Fluxo	Cat.	Razão molar Água-etanol
Modelo 1: Akande <i>et al.</i> (2006)					
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	4.41	593 - 793	1,68x10 ⁻³ - 4,62x10 ⁻³ kg _{crude} h ⁻¹	15% Ni/Al ₂ O ₃	20
n	0.43				
k ₀ (kmol ^{0.57} (m ³) ^{0.43} kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	3.123x10 ⁻²				
Modelo 2: Mas <i>et al.</i> (2008)					
k ₀₁ (mol min ⁻¹ mg ⁻¹ atm ⁻ⁿ)	5.74x10 ⁻⁴	823 - 923	0.79 - 4.08 mL h ⁻¹	Ni/Al ₂ O ₃	3.5 -10
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	207				
k ₀₂ (mol min ⁻¹ mg ⁻¹ atm ^{-m})	1.88x10 ⁻⁴				
E ₂ (kJ mol ⁻¹)	144				
m	0.8				
n	0.75				
Modelo 3: Uriz <i>et al.</i> (2011)					
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	70	673 - 773	0.18 -5.4 mL h ⁻¹	Co ₃ O ₄ - ZnO	3 -13
E ₂ (kJ mol ⁻¹)	130				
E ₃ (kJ mol ⁻¹)	70				
E ₄ (kJ mol ⁻¹)	98				
k ₀₁ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar)	0.1675				
k ₀₂ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar)	0.01596				
k ₀₃ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar ²)	0.1516				
k ₀₄ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar ⁴)	1.596				

Em outro modelo, proposto por Mas *et al.* (2008) foram considerados duas reações paralelas, além disso de forma diferente. O catalisador utilizado é Ni/Al₂O₃ e as expressões cinéticas são dadas na Equação 7.



$$\begin{aligned} -r_{\text{EtOH},1} &= k_{01} e^{-\frac{E_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right]} p_{\text{EtOH}}^n \\ -r_{\text{EtOH},2} &= k_{02} e^{-\frac{E_2}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right]} p_{\text{EtOH}}^m \end{aligned} \quad (7)$$

Comparando os dois modelos apresentados, um esquema de reação mais representativo dos produtos formados e consistindo de quatro reações paralelas é proposto por Uriz *et al.* (2011) que realiza a reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Co₃O₄-ZnO. Neste esquema é levada em conta a reação de deslocamento de água (WGS). As expressões de taxa de reação são dadas na Equação 9.



$$\begin{aligned} -r_{\text{EtOH},1} = -r_1 &= k_{01} e^{-\frac{E_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} p_{\text{EtOH}} \\ -r_{\text{EtOH},2} = -r_2 &= k_{02} e^{-\frac{E_2}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} p_{\text{EtOH}} \\ -r_{\text{CO},3} = -r_3 &= k_{03} e^{-\frac{E_3}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right) \\ -r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = -r_4 &= k_{04} e^{-\frac{E_4}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} p_{\text{CH}_3\text{CHO}} p_{\text{H}_2\text{O}}^3 \\ K_{\text{WGS}} &= e^{\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33 \right)} \end{aligned} \quad (9)$$

3. Microrreatores

Neste Capítulo será apresentado o conceito sobre microrreatores, assim como os métodos de fabricação e deposição de material catalítico sobre os microcanais.

3.1. Introdução

Quando se fala a respeito de microrreatores aplicados em processos químicos a primeira impressão é a de algo muito pequeno e com uma capacidade de produção proporcional ao seu tamanho. De fato, essa produção depende das dimensões do reator, no entanto vale ressaltar que existem técnicas para que essas unidades sejam expandidas para aumentar a capacidade de produção e atender uma maior demanda. Além disso, o termo micro leva a entender que o reator é um objeto muito pequeno, por isso é importante que este termo seja esclarecido a fim de se utilizar o mais adequado.

De acordo com Ehrfeld *et al.* (2000) os termos que definem este tipo de sistema são um pouco divergentes e dependendo das dimensões alguns autores preferem além de microrreator e reator microestruturado os termos nano, mili ou mini reator. Para ele, os microrreatores são definidos como sistemas de reação miniaturizados fabricados por meio de técnicas de microtecnologia e/ou engenharia de precisão.

Segundo o Instituto de Engenharia de Micro Processo - IMVT (2012), quando as dimensões dos dispositivos microestruturados são muito pequenas, a abreviação microdispositivo pode ser utilizada. No entanto, quando tais dispositivos são equipados com milhares de canais individuais e atingem tamanhos razoáveis o termo microdispositivo fica confuso e então dá-se preferência ao termo dispositivo microestruturado. De forma diferente, Cai *et al.* (2010) refere-se a este tipo de sistema como reator de microcanais. Portanto, por estas definições, serão utilizados no desenvolvimento deste trabalho os termos Microrreator e Reator de Microcanais.

Outro aspecto importante a ser distinguido neste tipo de sistema é a similaridade dos reatores de microcanais com os reatores monolíticos devido ao fato de ambos possuírem canais paralelos. No trabalho de Ilse Önsan e Avci (2011) são evidenciadas algumas diferenças, a mais importante delas é a média do diâmetro dos microcanais, os quais variam na ordem de 1×10^{-6} a 1×10^{-3} m para os microcanais e de 3×10^{-4} a 6×10^{-3} m para os monólitos. Outro ponto usado para

diferenciação de ambos é o fato de os monólitos sempre terem os canais retos e serem fabricados com materiais cerâmicos ou metálicos, já os microcanais podem ter formas em padrões diferentes, como forma de ondas, e dependendo de suas aplicações podem ainda ser construídos em polímero, silício ou vidro.

Uma vantagem destes dispositivos é o fato de possuírem canais tão diminutos que oferecem elevado coeficiente de transferência de calor e massa, alta relação superfície-volume, estabilidade térmica e estrutural e controle preciso das condições de processo, promovendo assim melhorias na conversão dos reagentes (Ehrfeld *et al.*, 2000; Hessel *et al.*, 2005; Renken e Kiwi-Minsker, 2010).

O fato de terem os canais com dimensões tão reduzidas faz com que o regime de fluxo seja laminar com baixa queda de pressão e quando comparados com os reatores de leito fixo convencionais não apresentam as mesmas limitações de transferência de calor e massa. O curto tempo de difusão radial leva a uma estreita distribuição do tempo de residência dos produtos e isto permite otimizar o tempo de contato dos reagentes evitando a formação de subprodutos indesejados (Reuse *et al.*, 2004).

A tecnologia de microrreatores tem ganhado especial atenção nas atuais pesquisas mundiais podendo ser aplicada em diferentes áreas como: (1) produção de energia; (2) elaboração de lubrificantes de maior qualidade a base de petróleo; (3) captura, controle e utilização de gases estufa, como CO₂; (4) conversão de gás natural ou gás de síntese em combustíveis e produtos químicos; (5) minimização de impactos ambientais; (6) transformação da biomassa em compostos líquidos; (7) gaseificação da biomassa para produção de gás de síntese ou hidrogênio; (8) geração de energia utilizando tecnologias de células combustíveis. Além disso, de forma geral o surgimento desta tecnologia tem favorecido o desenvolvimento de novos catalisadores e processos químicos (Doku *et al.*, 2005; Mills *et al.*, 2007).

3.2. Microrreatores aplicados em reações em estado gasoso

Os microrreatores podem ser aplicados a uma grande variedade de processos sejam como micro-misturadores, micro-trocadores de calor, micro-separadores, para reações em fase gasosa, líquida ou líquida/gasosa e ainda podem atuar tanto em regime de fluxo contínuo como em batelada (Ehrfeld *et al.*, 2000).

No trabalho de Pfeifer *et al.* (2003), um microrreator para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metanol foi desenvolvido para aplicação em células a combustível, Figura 7. Em princípio, diferentes materiais foram utilizados na construção da estrutura externa e dos microcanais, ambos foram submetidos a testes para avaliar a influência dos perfis de temperatura gerados pelos aquecedores elétricos sobre a conversão do metanol. Foi verificado que a concentração de CO na saída do microrreator dependeu da temperatura de entrada dos gases. Além disso, diferentes gradientes de temperatura foram desenvolvidos nos materiais de acordo com a condutividade térmica de cada um deles.

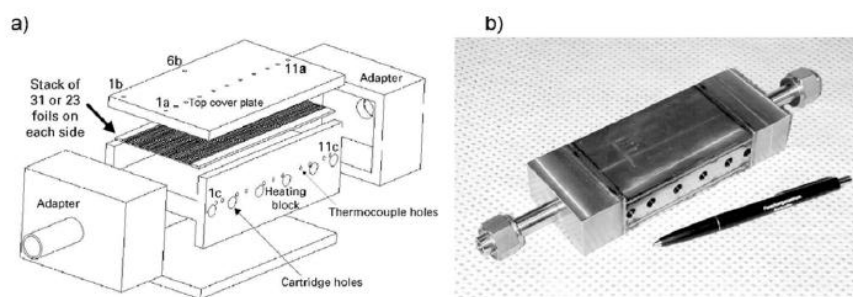


Figura 7. Microrreator para reforma a vapor do metanol (Pfeifer *et al.*, 2003).

Em trabalho de Yu *et al.* (2005) um microrreator foi construído visando a produção embarcada de hidrogênio, Figura 8. O microrreator foi construído em liga de Fe-Cr-Al e tratado termicamente para a formação de uma fina camada de Al_2O_3 para garantir uma boa aderência do suporte catalítico. O sistema desenvolvido foi capaz de gerar hidrogênio para alimentar uma saída de 10W.



Figura 8. Microrreator para reforma a vapor do metanol (Yu *et al.*, 2005) .

Os autores Reuse *et al.* (2004) desenvolveram um microrreator integrado para o aproveitamento energético entre as reações de oxidação total e a reforma a vapor do metanol. O microrreator consiste em várias placas empilhadas no qual as reações ocorrem de forma intercalada, enquanto em uma placa ocorre a oxidação total (para produção de calor) em outra ocorre a reforma a vapor (para produção de hidrogênio). Além da vantagem do aproveitamento energético, o sistema pode trabalhar em modo corrente-corrente ou contra-corrente, Figura 9.

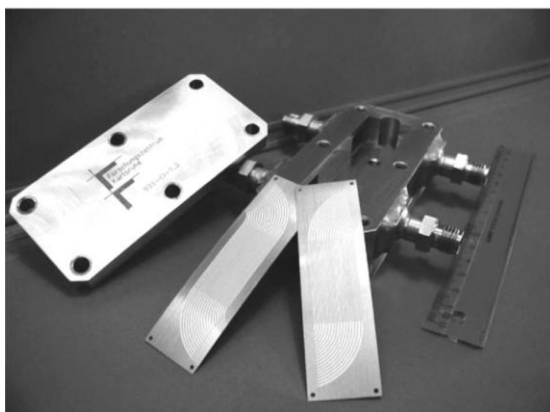


Figura 9. Microrreator integrado para produção de hidrogênio via oxidação total e reforma a vapor do metanol (Reuse *et al.*, 2004).

Para os reatores de deslocamento de água (WGS), amplamente utilizados para remoção de monóxido de carbono dos gases de reforma, Kolb *et al.* (2005) desenvolveram um reator de microcanais para este estudo. As placas de microcanais foram feitas por corrosão química e unidas no formato tipo “sanduíche”, no qual as placas são posicionadas e soldadas face a face, como mostra a Figura 10.

Em trabalho de Baier e Kolb (2007) um conceito diferente de microrreator/micro trocador de calor foi apresentado como forma de reduzir o tamanho dos reatores e simplificar sua operação. No desenvolvimento de tal conceito, os dois estágios de baixa e alta temperatura, geralmente utilizados para melhorar o rendimento de hidrogênio, foram substituídos por um único passo com um dado perfil de temperatura ao longo dos microcanais. Foi demonstrado que esta solução apresenta vantagens com relação aos sistemas convencionais podendo viabilizar a aplicação em plantas de geração de hidrogênio.

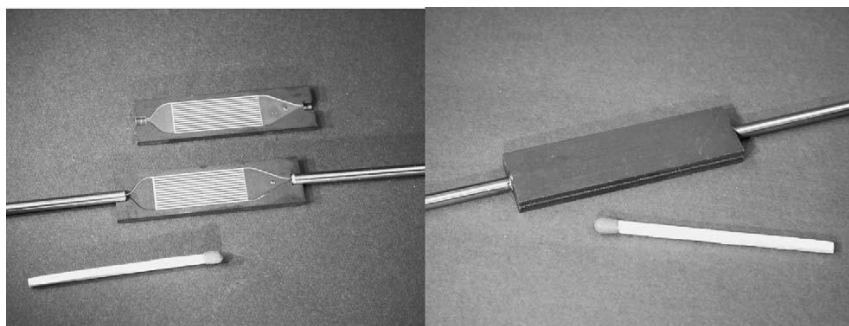


Figura 10. Microrreator aplicado para reação de WGS (Kolb *et al.*, 2005).

O mesmo conceito de posicionamento de placas face a face foi utilizado por Men *et al.* (2007) no estudo de catalisadores para reforma a vapor do etanol. Os canais e as regiões de entrada e saída também foram preparados pelo método de corrosão química e de acordo com os autores, esta aplicação pode ser bastante viável se aplicado como unidade embarcada acoplada a células a combustível. Casanovas *et al.* (2008) desenvolveram um microrreator de placas para atuar em regime autotérmico a baixas temperaturas. O conceito também envolve o aproveitamento energético das reações exotérmicas e endotérmicas, como mostra a Figura 11. Os catalisadores Co/ZnO e CuMnO_x foram utilizados para a reação de reforma a vapor do etanol e oxidação total, respectivamente. Foi observado que a geometria do microcanal permitiu uma boa transferência térmica entre as duas partes do microrreator. Além disso, quando operado em modo contracorrente o calor liberado no lado da reação exotérmica pode ser transferido eficientemente para a região da reação endotérmica produzindo hidrogênio com alto rendimento.

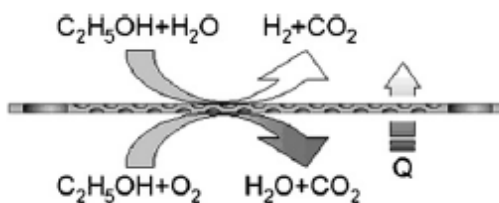


Figura 11. Esquema de funcionamento da troca de calor entre os canais (Casanovas *et al.*, 2008).

Em outro trabalho Casanovas *et al.* (2009) analisaram três tipos de dispositivos para produção de hidrogênio: monólito convencional (diâmetro de 0.9mm), microcanais semicilíndricos (diâmetro de 0.35mm) e micromonólitos de sílica (diâmetro de 3 a 4 μm). Embora nesta comparação, as taxas de produção observadas foram maiores para os dispositivos com

menor diâmetro dos canais, os microcanais apresentaram excelente desempenho em relação ao monólito convencional com uma taxa de produção de até quatro vezes maior sob as mesmas condições.

Uma comparação entre um reator de microcanais, Figura 12, e um reator convencional de leito fixo convencional foi realizada por Cai *et al.* (2010) para a reforma a vapor do etanol. Os resultados mostraram que o rendimento de hidrogênio da reação foi significativamente maior para o microrreator devido a melhor capacidade de transferência de calor e massa. Os autores discutem ainda que esta miniaturização é bastante positiva, porém, algumas questões técnicas como o vazamento de gás, o peso do reator devido ao empilhamento da placas e a qualidade da distribuição do fluxo devem ser verificadas com cautela antes de aplicações práticas.

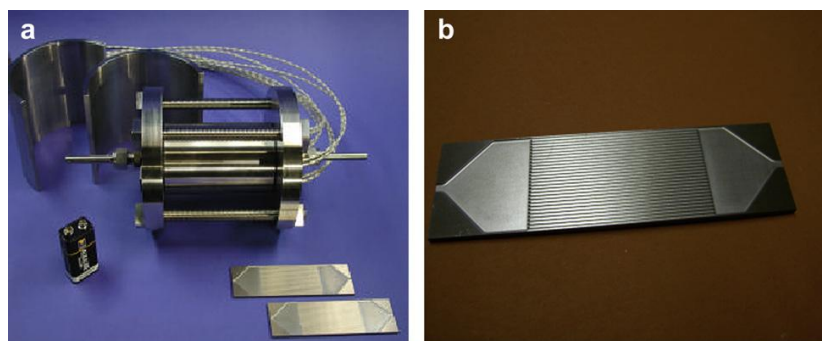


Figura 12. Microrreator para reforma a vapor do etanol (a) e placa com microcanais (b) (Cai *et al.*, 2010).

Resultados positivos também foram alcançados por Peela *et al.* (2011) em um estudo sobre a reforma a vapor do etanol. O microrreator, contendo o catalisador $\text{Rh/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi construído em duas placas de 1mm de espessura com 25 microcanais formados por corte a laser, e recobertos com alumina utilizando o método de *washcoating*, Figura 13.

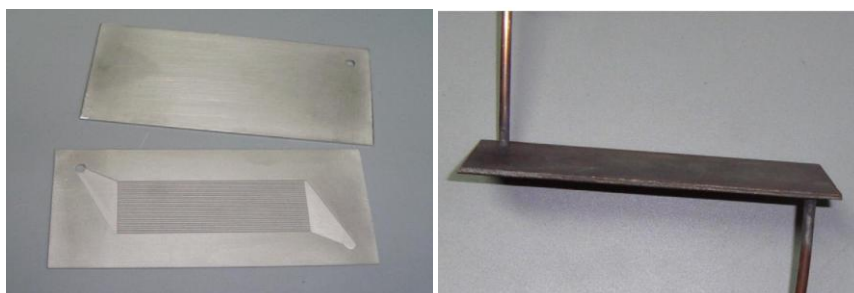


Figura 13. Microrreator de placas (Peela *et al.*, 2011).

Um microrreator catalítico para reações heterogêneas altamente exotérmicas foi estudado por Kiwi-Minsker *et al.* (2010) para a hidrogenação do acetileno. O microrreator foi preparado em duas placas de alumínio montadas sobre um espaço vazio de 2.8mm, como mostra a Figura 14. O catalisador foi fixado sobre uma das placas e um espaço foi deixado para a passagem do gás sobre catalisador. O fluxo de óleo circula sob a região catalítica para garantir temperatura constante. Uma boa distribuição do tempo de residência e um fluxo empistonado próximo ao de um reator ideal foram obtidos adicionando próximo à entrada uma faixa metálica antes da região catalítica. Neste estudo não foi detectada a formação de pontos de aquecimento sob condições estacionárias, o que confirmou a eficiência da transferência de calor devido à alta razão superfície-volume.

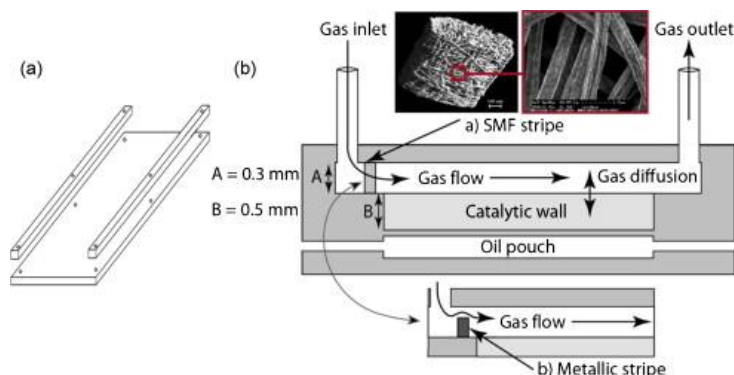


Figura 14. Esquema do microrreator catalítico para hidrogenação do acetileno (Kiwi-Minsker *et al.*, 2010).

3.3. Métodos de fabricação

As técnicas que podem ser utilizadas para a fabricação de microrreatores são muitas, os quais dependendo da aplicação podem ser feitas em material polimérico, cerâmico ou metálico (Ehrfeld *et al.*, 2000; Hessel *et al.*, 2005; Kockmann, 2006; Kolb *et al.*, 2007). Neste trabalho, serão descritas as principais técnicas utilizadas para a fabricação de microrreatores em metal.

- Microusinagem mecânica

Nesta técnica o material é removido por meio de ferramentas de corte e é um método comum na manufatura de protótipos em pequena escala. Devido às reduzidas dimensões são necessárias estratégias de corte visando minimizar deflexões e atingir as tolerâncias exigidas. A

faixa de materiais que podem ser aplicados a esta técnica são polímeros, metais ferrosos e não ferrosos e alguns tipos de materiais cerâmicos (Kockmann, 2006).

- LIGA

O processo LIGA vem do acrônimo alemão *Lithographie, Galvanoformung, Abformung* e é baseado em uma sequência combinada de técnicas como a litografia, eletroformação, e moldagem para fabricação de microestruturas com alta precisão, alta qualidade de superfície e alta relação de proporção. Permite a produção em massa de componentes para uma ampla faixa de materiais como metais, ligas, cerâmicas e polímeros (Ehrfeld *et al.*, 2000).

Nesta técnica, a microestrutura é gerada inicialmente por meio do processo litográfico utilizando um feixe laser, feixe de íons, feixe de elétrons, radiação por ultravioleta ou por raio-X. Em seguida, uma estrutura complementar de metal é gerada sobre a máscara por meio do processo de eletroformação. Posteriormente, a estrutura metálica resultante é utilizada como molde para injeção de materiais ou gravação em relevo (Ehrfeld *et al.*, 2000).

- Microusinagem a laser

Processo aplicado em muitas indústrias, no entanto, para geração de microestruturas de muitos micrometros de profundidade parece não ser uma opção custo competitiva. Contudo, para a fabricação de canais na faixa de dimensões menores que 100µm esta técnica parece ser competitiva especialmente para aplicações em pequenas escalas (Hessel *et al.*, 2005).

- Corrosão química

Nesta técnica é aplicada uma máscara foto resistente sobre o material a ser trabalhado e uma solução de cloreto de ferro é utilizada com agente de corrosão. É uma técnica industrialmente bem estabelecida, automatizada e disponível para muitas aplicações. É muito competitiva para produção em massa e permite que uma grande faixa de profundidade nos canais seja produzida (100 a 600µm). Importante ressaltar que este método cobre a faixa de tamanhos de microcanais aplicados para processamento de gases (Hessel *et al.*, 2005).

Para Kockmann (2006) esta talvez seja a técnica mais flexível para os processos de fabricação de microestruturas em materiais metálicos, pois a maioria deles pode ser corroída por algum reagente. Nesta prática, vários tipos de designs podem ser obtidos, contudo algumas limitações o tornam não adequado para certos tipos de aplicações. Como esta técnica é baseada nos processos de foto fabricação, a limitação da resolução da máscara restringe as dimensões da microestrutura. Além disso, devido a corrosão isotrópica, as bordas da secção transversal são definitivamente arredondadas a ponto de formarem estruturas semielípticas e semicirculares.

- Eletroerosão

A técnica de eletroerosão é adequada para materiais condutivos. Nesta técnica o material condutivo é removido devido à alta descarga de energia elétrica entre o eletrodo e a peça, os quais são envoltos por um fluido dielétrico. Esta técnica permite a geração de microestruturas para geometrias complexas independente de suas propriedades mecânicas e tem sido aplicada com sucesso para fabricação de componentes para tecnologia de microreação (Ehrfeld *et al.*, 2000).

Para Hessel *et al.* (2005) este processo pode ser dividido em dois tipos: o primeiro é a eletrocorrosão por penetração, similar a uma furadeira ou fresadora vertical, onde o eletrodo se move removendo o material; o segundo é a eletrocorrosão a fio onde a descarga é feita por meio de um fio que se desloca através da peça, este é mais aplicado para cortes de materiais. Ambas as técnicas são excelentes ferramentas para prototipagem e fabricação de moldes. No entanto, não são adequadas para produção em massa. Apesar disso, Ehrfeld *et al.* (2000) discute que quando comparada com outras técnicas, como usinagem mecânica ou a laser, ela oferece vantagens na minimização de pós processamentos uma vez que no processo não são produzidas rebarbas.

- Fusão seletiva a laser

De acordo com Kockmann (2006) a maioria das técnicas aplicadas são subtrativas, ou seja, criam as estruturas pela remoção de material. Entretanto, pode ser aplicada uma técnica baseada nos processos de estereolitografia, no qual a estrutura é gerada a partir de modelos (CAD) camada a camada. Na fusão seletiva a laser a microestrutura é gerada em princípio para

qualquer design e a qualidade da superfície das microestruturas geradas é influenciada principalmente pela energia do laser e estratégias de exposição.

3.4. Deposição de catalisadores nos microrreatores

A introdução de catalisadores em microrreatores para reações heterogêneas é um grande desafio. A construção diretamente no material catalítico não parece ser uma opção economicamente viável, devido a utilização de metais preciosos e alguns métodos de deposição não geram uma área superficial suficiente para assegurar uma produtividade desejável (Hessel *et al.*, 2005).

Segundo Hessel *et al.* (2005), e Renken e Kiwi-minsker (2010) para obtenção de uma superfície catalítica nos microcanais são necessárias basicamente três etapas, conforme Figura 15. O pré-tratamento é uma etapa necessária para formar uma fina camada de óxido sobre a superfície e melhorar a aderência para o recobrimento com material suporte. Este recobrimento por sua vez tem a finalidade de aumentar a área superficial e servir de suporte para um metal ativo. Importante observar que tanto o material suporte quanto o metal ativo apresentam funções catalíticas.

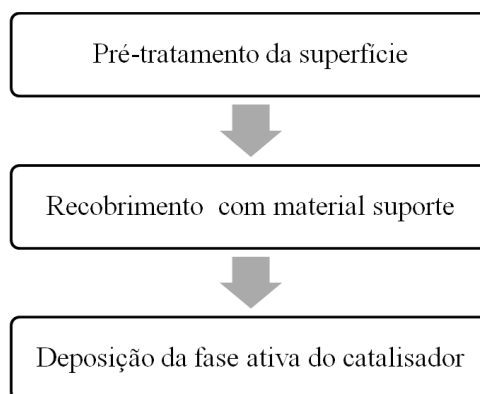


Figura 15. Sequência para deposição de catalisador.

De acordo com Meille (2006) os métodos de recobrimento variam de autor para autor e podem ser descritos como:

- Suspensão

Este método é definido como a dispersão de um material (suporte ou catalisador) em uma solução. Os principais ingredientes para este método são o pó do suporte catalítico ou catalisador, aglutinante, água (ou outro solvente) e ácido. A concentração de cada um dos ingredientes varia de experimentador a outro e também depende da natureza da superfície a recobrir e a espessura desejada.

- Deposição Sol-gel

Nesta deposição o ponto inicial é uma solução (ou dispersão coloidal) de um precursor químico do material a ser depositado. Um fator importante na deposição sol-gel é o tempo de envelhecimento (maturação) da solução permitindo a geleificação, que pode variar de minutos a semanas, dependendo da concentração. As condições durante a formação do sol devem ser escolhidas a fim de se obter oligômeros com grau desejado de ramificação. Sol com altas viscosidades permitem a deposição de uma fina camada, mas está sujeita a fraturas. Assim, o compromisso para uma boa deposição deve ser encontrado para cada preparação e substrato a recobrir.

- Deposição eletroquímica

A deposição eletroquímica utiliza soluções iônicas. O método produz o recobrimento, geralmente metálico, sobre a superfície pela ação de uma corrente elétrica. A deposição é feita colocando uma carga negativa no objeto a ser recoberto (cátodo) e imergindo em uma solução contendo um sal do metal a ser depositado. Quando os íons carregados positivamente atingem o objeto carregado negativamente, o material fornece elétrons para reduzir os íons em sua forma metálica.

- Deposição eletroforética

Assim como na deposição eletroquímica, este processo também utiliza corrente elétrica, porém ao invés de uma solução iônica é aplicado uma suspensão coloidal. Neste caso as partículas carregadas são atraídas em direção ao eletrodo carregado contrariamente. A espessura

depende da distância dos eletrodos, da voltagem, das propriedades da suspensão e do tempo de tratamento.

- Deposição química e deposição física a vapor

A deposição química a vapor (CVD) é uma técnica que requer o uso de precursores do material a ser depositado, os quais podem ser os mesmos utilizados nos métodos de preparação sol-gel. Nesta técnica, o precursor metálico e o objeto ficam dentro de uma câmara de deposição e a taxa de deposição do material depende da pressão e temperaturas escolhidas. Representa um método valioso para obtenção de camadas cerâmicas porosas sobre as paredes internas do microcanais.

A deposição física a vapor ou pulverização catódica (PVD), também conhecida por *sputtering*, é um processo a vácuo para deposição de filmes muito finos sobre substratos para uma ampla faixa de propósitos. É feito aplicando alta voltagem através de um gás, normalmente argônio, sob baixa pressão, para criar um plasma que consiste em elétrons e íons do gás em estado de alta energia. Durante o processo, os íons do plasma energizado atingem um alvo, composto do material a ser depositado, e causa uma ejeção dos átomos da superfície deste material com energia suficiente para viajar até o substrato onde o material deve ser depositado. É aplicado com sucesso na deposição de catalisadores metálicos sobre superfícies porosas previamente imobilizadas na parede do reator.

4. Projeto e simulação do microrreator

Neste Capítulo as simulações fluidodinâmicas serão apresentadas a fim de se entender o comportamento do fluido no microrreator e encontrar a melhor geometria variando as dimensões das regiões de entrada e saída do gás. A melhor geometria será escolhida com base na uniformidade do fluxo sobre os microcanais.

4.1. Introdução

Como discutido nos Capítulos anteriores, o desenvolvimento e estudo dos microrreatores podem ajudar a solucionar várias questões, pois são dispositivos de reação eficientes, compactos, leves e com elevada capacidade de produção se associados em paralelo ou multiplicado o número de microcanais (Ehrfeld *et al.*, 2000; Hessel *et al.*, 2005; Renken e Kiwi-Minsker, 2010).

No entanto, para que tais dispositivos possam ser desenvolvidos e produzidos com sucesso, uma série de detalhes devem ser levados em consideração, um deles é o estudo do comportamento fluidodinâmico do microrreator. Este modelo é importante, pois descreve o padrão de fluxo nos compartimentos de distribuição e coleta dos gases, o que permitirá otimizar o tempo gasto no desenvolvimento e no número de ensaios experimentais. Portanto, o objetivo deste Capítulo é analisar as condições geométricas e dimensionais das seções de entrada e saída do microrreator, para se garantir um funcionamento dentro de um regime uniforme de fluxo entre os microcanais.

4.1.1. Microrreatores e CFD

De acordo com os autores Tonomura *et al.* (2004) e Tonomura (2006), a fluidodinâmica computacional tem sido utilizada como uma ferramenta eficaz para se investigar o efeito dos parâmetros de projeto e prever o comportamento do fluxo em microdispositivos. O uso desta ferramenta permite visualizar resultados que normalmente não podem ser obtidos ou medidos por outros meios, especialmente em se tratando da escala dos microrreatores. Assim, o estudo das condições fluidodinâmicas torna-se essencial, uma vez que um projeto inadequado pode levar a

uma distribuição irregular do fluxo entre os microcanais, e consequentemente uma conversão desigual.

Commenge *et al.* (2002) analisaram o padrão de fluxo em um microrreator de placas empilhadas através de um modelo aproximado de queda de pressão. Para a confiabilidade do modelo desenvolvido, o mesmo foi validado por outro modelo baseado no método de volumes finitos. O modelo aproximado forneceu um resultado rápido para o cálculo de distribuição de fluxo, sendo útil para uma compreensão qualitativa dos parâmetros da geometria sobre o padrão de fluxo. Além disso, os resultados também permitiram a otimização do design do microrreator, o que é de fundamental importância para uma paralelização ou *scale-up*.

No modelo desenvolvido por Delsman *et al.* (2004) é destacado a importância do uso de altas taxas de fluxo nos microcanais para se explorar ao máximo as altas taxas de transferência de calor e massa. No entanto, fluxos altos podem levar a uma distribuição desigual entre os microcanais, desta forma os autores propõe um modelo tri-dimensional baseado em fluidodinâmica computacional (CFD) para se calcular o fluxo interno. Diferentes geometrias foram testadas sob várias condições de fluxo para determinação dos melhores parâmetros geométricos e foi identificado a existência de dois regimes de escoamento, um acima e outro abaixo de 30 m.s^{-1} . Além disso, os efeitos observados sobre cada uma das geometrias permitiriam a escolha de um padrão assimétrico das câmaras de distribuição e coleta dos gases.

O mesmo recurso computacional foi utilizado por Vásquez-Alvarez *et al.* (2010) para se avaliar a homogeneidade da distribuição de fluxo sobre quatro padrões geométricos e escolher o mais adequado para construção de um micro-trocador de calor de placas empilhadas de fluxo cruzado.

Um modelo computacional mais complexo, envolvendo a transferência de calor e reações químicas foi desenvolvido pelos autores Karakaya e Avci (2009), que realizaram várias simulações sobre os parâmetros de design dos microcanais para verificar a transferência de calor e a conversão catalítica do metanol, etanol e propano no rendimento de hidrogênio. Para isso foi utilizado um reator de microcanais paralelos, onde de um lado do canal ocorre uma reação exotérmica (combustão) e do outro uma reação endotérmica (reforma a vapor), como mostra a Figura 16. Neste trabalho, foi verificado que a espessura da parede que separa os microcanais, a

distância, as dimensões entre eles, e também a incorporação de microdefletores modificaram notavelmente as conversões da reação e o rendimento de hidrogênio.

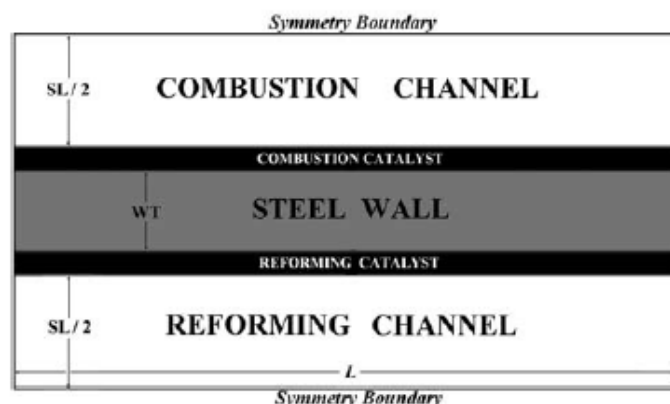


Figura 16. Esquema de troca térmica em um microrreator (Karakaya e Avci, 2009)

A mesma funcionalidade de integração térmica entre os microcanais foi avaliado por Zhai *et al.* (2010) para a reforma a vapor do metano. Os resultados mostraram que, para reações rápidas, a condutividade térmica da parede do reator é de grande importância, pois garantem ou não a uniformidade do perfil de temperatura. O material metálico apresentou o melhor resultado quando comparado ao material cerâmico, pois permitiu um maior controle de *hotspots* na parede do microcanal.

Em um estudo de transferência de calor na síntese Fischer-Tropsch Arzamendi *et al.* (2010), simularam um bloco com 80 microcanais organizados em fluxo cruzado. Os resultados indicaram grande eficácia no uso desta tecnologia para intensificação de processos e que o sistema pode ser operado de forma eficiente em temperaturas na faixa de 210 a 240°C com o ajuste adequado dos valores de pressão do gás e da vazão do fluido de refrigeração.

Uriz *et al.* (2011) realizaram simulações fluidodinâmicas para a reforma a vapor do etanol considerando uma fina camada de catalisador depositada ao longo dos microcanais. O modelo reacional desenvolvido sugere evitar altas temperaturas, devido ao favorecimento da reação de decomposição do etanol e o consequente aumento na formação de monóxido de carbono no gás. Além disso, os microcanais com menor dimensão, na ordem de 0,1 a 0,35mm, levaram a uma distribuição de temperatura quase isotérmica, preservando um ótimo rendimento de hidrogênio.

4.2. Metodologia

As simulações CFD foram realizadas no ANSYS CFX[®], este é um software comercial que utiliza o método dos volumes finitos para resolução das equações, o que permite uma modelagem bastante abrangente para o cálculo dos campos de velocidade, pressão, perfis de concentração e temperatura. As equações de transporte de massa, energia, componentes e quantidade de movimento para o estado estacionário estão descritas abaixo:

Equação da continuidade

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (10)$$

Equação da conservação da quantidade de movimento

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) &= -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \\ \boldsymbol{\tau} &= \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \cdot \mathbf{u} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

Balço de massa dos componentes

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) &= \nabla \cdot (\rho D_{i,mix} \nabla Y_i) + S_i \\ S_i &= \sum_{j=1}^{N_i} \nu_{ij} R_j \end{aligned} \quad (12)$$

Energia térmica

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} + S_E \\ h &= \sum_i^{N_c} Y_i h_i \\ h_i &= h_{i,Tref} + \int_{Tref}^T c_{p,i} dT \\ S_E &= \sum_{j=1}^{N_r} (-\Delta H_R)_j R_j \end{aligned} \quad (13)$$

Equação de estado do gás ideal

$$\rho = \frac{P.M}{R.T} \quad (14)$$

Onde: ρ é a densidade; u é a velocidade; τ é o tensor de forças relacionado com taxa de cisalhamento; μ a viscosidade dinâmica; δ é a matriz identidade; Y_i é a fração de massa do componente i ; $D_{i,mix}$ é o coeficiente de difusão molecular do componente i com relação a mistura; S_i é o termo de geração de massa; ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico; R_j é a taxa de reação do componente j ; h é a entalpia termodinâmica; λ é a condutividade térmica; T é a temperatura; S_E é o termo de geração de energia; $c_{p,i}$ é o calor específico a pressão constante; ΔH_R é a variação da entalpia da reação; P é a pressão; M é a massa molecular e R é a constante universal dos gases.

4.2.1. Projeto do microrreator

O modelo físico investigado, apresentado na Figura 17, possui a geometria interna baseada nos trabalhos de Pfeifer *et al.* (2003), Men *et al.* (2007) e Cai *et al.* (2010) e é composto por três secções principais, secção do distribuidor de entrada, secção de reação, e secção do coletor de saída. A estrutura do microrreator é aquecida por meio de cartuchos de aquecimento posicionados acima e abaixo da câmara de reação. Esta por sua vez, tem um espaço destinado à distribuição de seis placas empilhadas com um total de 78 microcanais e cada microcanal possui dimensão de 50 x 0,7 x 0,6mm (comprimento, largura e altura).

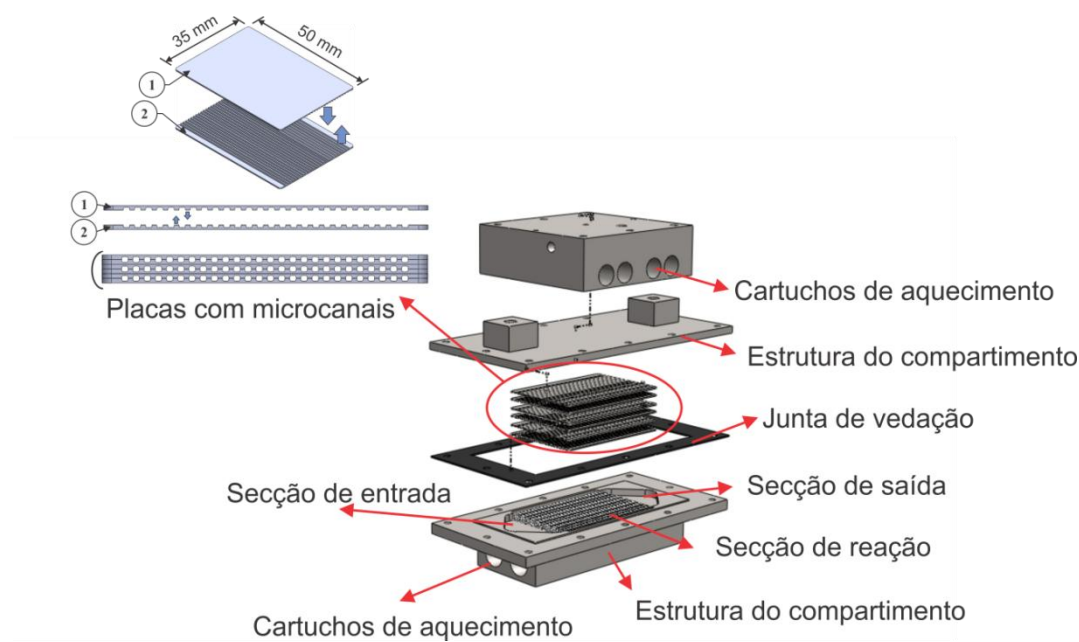


Figura 17. Concepção geral do sistema microrreacional construído.

4.2.2. Simulação fluidodinâmica

A fim de se entender o comportamento da mistura reagente no microrreator e também para se determinar e avaliar a melhor distribuição em termos de homogeneidade do fluxo de vapor interno, foram estudadas algumas variações dos parâmetros geométricos da câmara de distribuição, como mostra a Figura 18. Os parâmetros modificados foram o ângulo do tubo de entrada do vapor da mistura etanol-água, a distância entre a entrada dos microcanais e o centro de R1, representado por L1 e a distância lateral entre a entrada dos microcanais e o vértice das linhas imaginárias tangentes a curva R2, representada por L2. Entre as várias possibilidades das dimensões da câmara de distribuição, seis geometrias foram projetadas em CAD seguindo os valores da Tabela 4. Importante observar que foi considerada uma camada de 50 μ m de catalisador depositada sobre os microcanais, o que explica a diminuição de 100 μ m da dimensão original do microcanal.

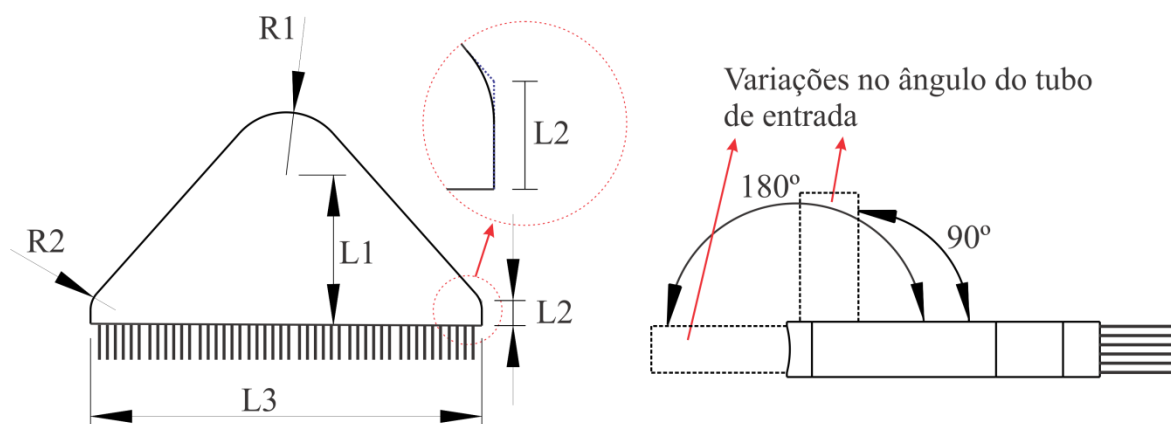


Figura 18. Dimensões do distribuidor de entrada para os microcanais.

Tabela 4. Parâmetros utilizados no distribuidor de entrada.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Número de canais	78	78	78	78	78	78
Largura do canal (μ m)	600	600	600	600	600	600
Altura do canal (μ m)	500	500	500	500	500	500
Comprimento do microcanal (mm)	50	50	50	50	50	50
Largura da parede dos canais (μ m)	500	500	500	500	500	500
Ângulo do tubo de entrada do gás	90°	90°	90°	180°	180°	180°
L1 (mm)	3	8	12	3	8	12
L2 (mm)	2	2	2	2	2	2
L3 (mm)	31,20	31,20	31,20	31,20	31,20	31,20
R1 (mm)	5	5	5	5	5	5
R2 (mm)	2	2	2	2	2	2

Em vista das características geométricas dos seis casos, um plano de simetria foi considerado para a geração da malha numérica com o objetivo de se reduzir o número de elementos e também o tempo de processamento computacional, Figura 19a. Nesta etapa, apenas a porção do fluido foi considerada para geração da malha numérica, que foi elaborada considerando elementos hexaédricos para os microcanais e tetraédricos para as regiões de distribuição e coleta dos gases, como mostra a Figura 19b. O número total de elementos para os seis casos analisados são apresentados na Tabela 5.

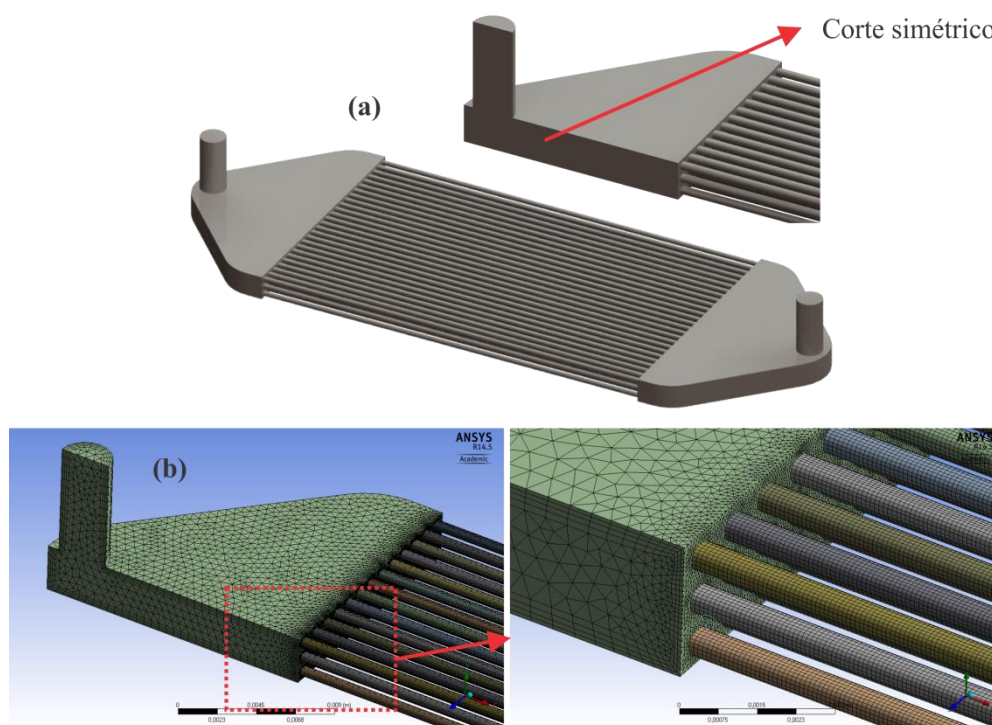


Figura 19. Ilustração do Domínio do fluido utilizado na simulação para o Caso (c). (a) representa a simetria considerada para geração da malha e (b) representação da malha numérica.

Tabela 5. Número de elementos gerados da malha numérica para os seis casos analisados.

Caso	Total
(a)	3.284.571
(b)	3.324.687
(c)	3.371.017
(d)	3.315.022
(e)	3.311.372
(f)	3.346.119

Para as condições de contorno, os fluxos de massa aplicado na entrada do microrreator foram de 1×10^{-5} , 5×10^{-6} , 1×10^{-6} , 5×10^{-7} e 1×10^{-8} kg/s em uma relação de etanol-água de 1:6 molar. A saída do gás foi definida com pressão de 0 Pa, uma vez que se desconhece o campo de velocidade, no entanto a pressão de referência do sistema foi definida a 1 atm. As paredes tem uma condição de não escorregamento, ou seja, é considerado que o perfil de velocidade é desenvolvido próximo à parede devido aos efeitos de contato. Foi assumido ainda regime isotérmico com temperatura estabelecida em 500°C, sem reações químicas e com escoamento puramente laminar. Além disso, foi escolhido o regime estacionário para resolução das equações com critério de convergência de 1×10^{-5} e discretização espacial *high resolution*. Após a convergência das equações de conservação o nível de 'imbalance' foram menores que 1%.

4.3. Resultados

4.3.1. Caracterização do fluxo e hipótese do contínuo

Previamente à simulação do escoamento no microrreator é necessário validar a hipótese do modelo contínuo e avaliar os possíveis efeitos do fluxo de gás rarefeito. De acordo com Arzamendi *et al.* (2009) e Uriz *et al.* (2011) o número de *Knudsen* (Kn) valida esta hipótese. Nas simulações CFD, os balanços de massa, energia e quantidade de movimento são realizados em uma porção discreta no sistema, por isso volumes finitos, isto significa que não representa o nível molecular do fluido, mas uma média de pequenas porções.

Desta forma, o número de *Knudsen* compara o livre caminho médio molecular (λ) com a menor dimensão característica da geometria (L) do sistema, ou seja, avalia se o número de moléculas presente na menor dimensão é suficiente para assegurar o cálculo das equações de transporte. Caso a hipótese não seja válida, significa que o modelo deve ser resolvido com equações que representem o nível molecular do sistema. Segundo Rostami *et al.* (2002), quatro regimes podem ser classificados de acordo com o valor do número de *Knudsen*, Tabela 6.

Tabela 6. Classificação do regime de fluxo para diferentes valores de *Knudsen*. (Rostami *et al.*, 2002)

Tipo de fluxo	Faixa de valores
Fluxo contínuo	$Kn < 10^{-3}$
Fluxo tipo 'slip'	$10^{-3} \leq Kn < 10^{-1}$
Fluxo de transição	$10^{-1} \leq Kn < 10$
Fluxo molecular	$10 \leq Kn$

De acordo com Shen (2005) o percurso livre médio pode ser avaliado segundo a teoria cinética dos gases, onde a viscosidade μ pode ser relacionada com a densidade ρ , velocidade térmica média c e o livre caminho médio através das seguintes equações.

$$\mu \sim \frac{1}{2} \rho c \lambda \quad (15)$$

$$c = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (16)$$

$$Kn = \frac{\lambda}{L} = \frac{\mu}{\rho L} \sqrt{\frac{\pi m}{2kT}} \quad (17)$$

Onde: λ é o livre caminho médio; L é a dimensão característica da geometria; ρ é a densidade; m é o peso molecular; k a constante de Boltzman e T a temperatura.

Neste trabalho o número de Kn foi avaliado utilizando os valores apresentados na Tabela 7 resultando no valor de 0,00012, que segundo a Tabela 6 é suficientemente baixo para assegurar o uso das equações de Navier-Stokes. Além disso, para estas condições pode-se observar na Figura 20 que o valor de Kn começa a tornar-se não aceitável quando a dimensão característica da geometria (L) fica em torno de 50 μ m, dimensão que não se aplica neste projeto. Além disso, em uma análise fazendo a variação de Kn com a densidade (ρ) (Figura 21), e considerando todos os outros valores constantes nota-se que quanto menor a densidade maior o valor de $Knudsen$. Esta previsão vai de encontro com a teoria, pois quanto menor a densidade menos átomos estão disponíveis e, portanto quando atinge o limite de 1×10^{-3} é necessário que se escolha outro modelo para resolução das equações. Apesar disso, como a densidade do gás não varia muito de 0,708 kg/m³ a hipótese é válida para o caso proposto.

Tabela 7. Valores das propriedades do etanol aplicados no cálculo de Kn .

Propriedades	Valor
μ [Kg m ⁻¹ .s ⁻¹]	1,58E ⁻⁵
M [Kg mol ⁻¹]	0,046069
m [Kg]	7,65E ⁻²⁶
ρ_{vapor} [Kg m ⁻³] *	7,08E ⁻¹
Temperatura [°C]	520
Pressão (atm)	1,00
L [m]	6,00E ⁻⁴

* Estimado pela fórmula ideal dos gases.

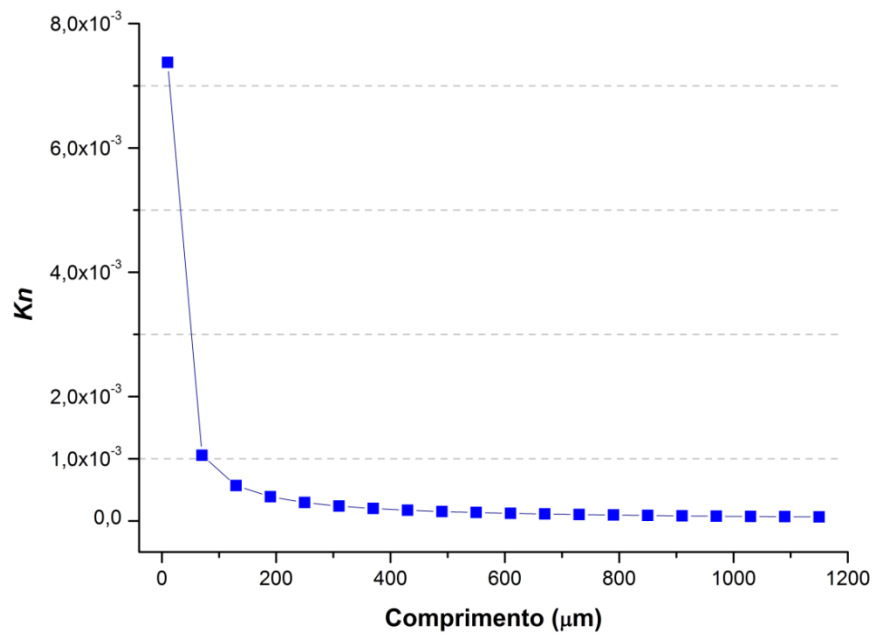


Figura 20. Número de Knudsen em função do comprimento (L).

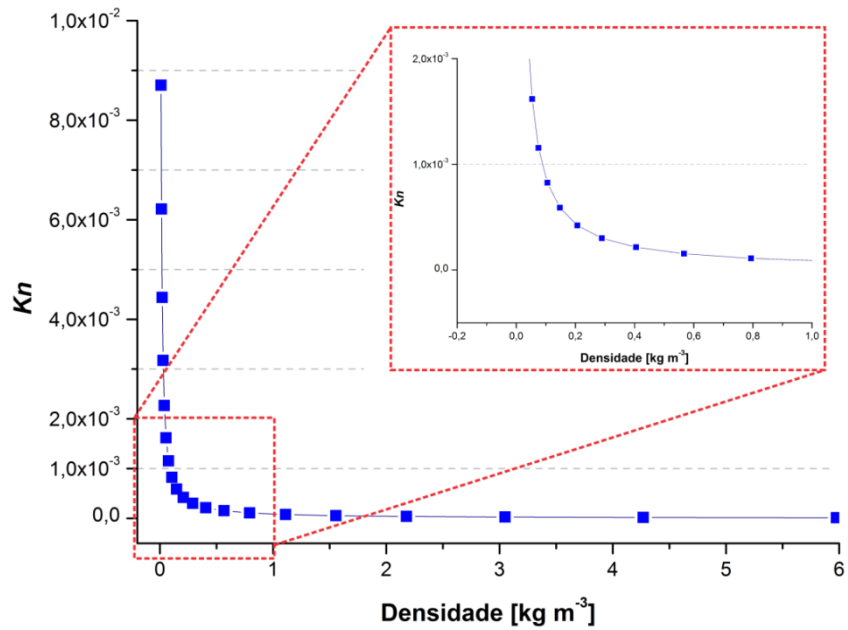


Figura 21. Número de Knudsen em função da densidade (σ).

Mesmo que Kn varie com a densidade e temperatura ao mesmo tempo, Figura 22, esta modificação não é grande suficiente para interferir na hipótese do contínuo. Portanto, os três gráficos mostram que dentro da faixa de operação do microrreator os valores de Kn são menores que 1×10^{-3} , sendo a hipótese do contínuo válida e o estudo fluidodinâmico pode ser conduzido de acordo com este critério.

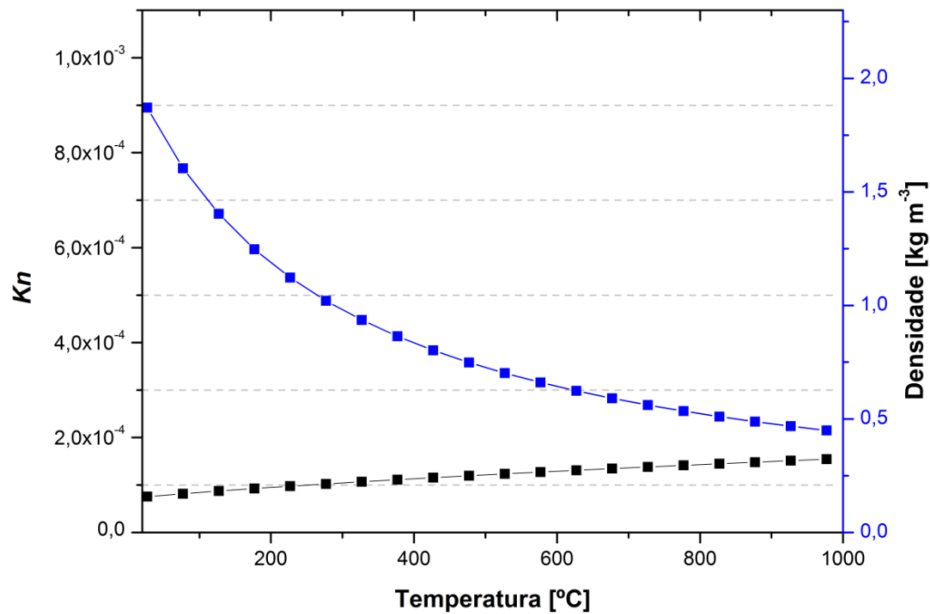


Figura 22. Número de Knudsen em função da Temperatura.

Além disso, para se verificar o regime de escoamento nos microcanais, o número de Reynolds (Re) também foi avaliado seguindo a Equação 18. Para os cálculos, o diâmetro hidráulico considerado foi de $5,45 \times 10^{-4}$ m, a viscosidade e densidade são as mesmas utilizadas na Tabela 7 e a velocidade de 0,02 a 5 m/s. Os valores resultaram entre 0,5 e 122 mostrando que o regime é puramente laminar.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (18)$$

Onde: ρ é a densidade; v é a velocidade; D é o diâmetro hidráulico do tubo e μ é a viscosidade dinâmica.

4.3.2. Distribuição de fluxo

Os seis casos estudados mostraram que o aumento no fluxo de massa no microrreator favoreceu a formação de vórtices na região de entrada dos microcanais, como pode ser observado nas Figuras 23 e 24.

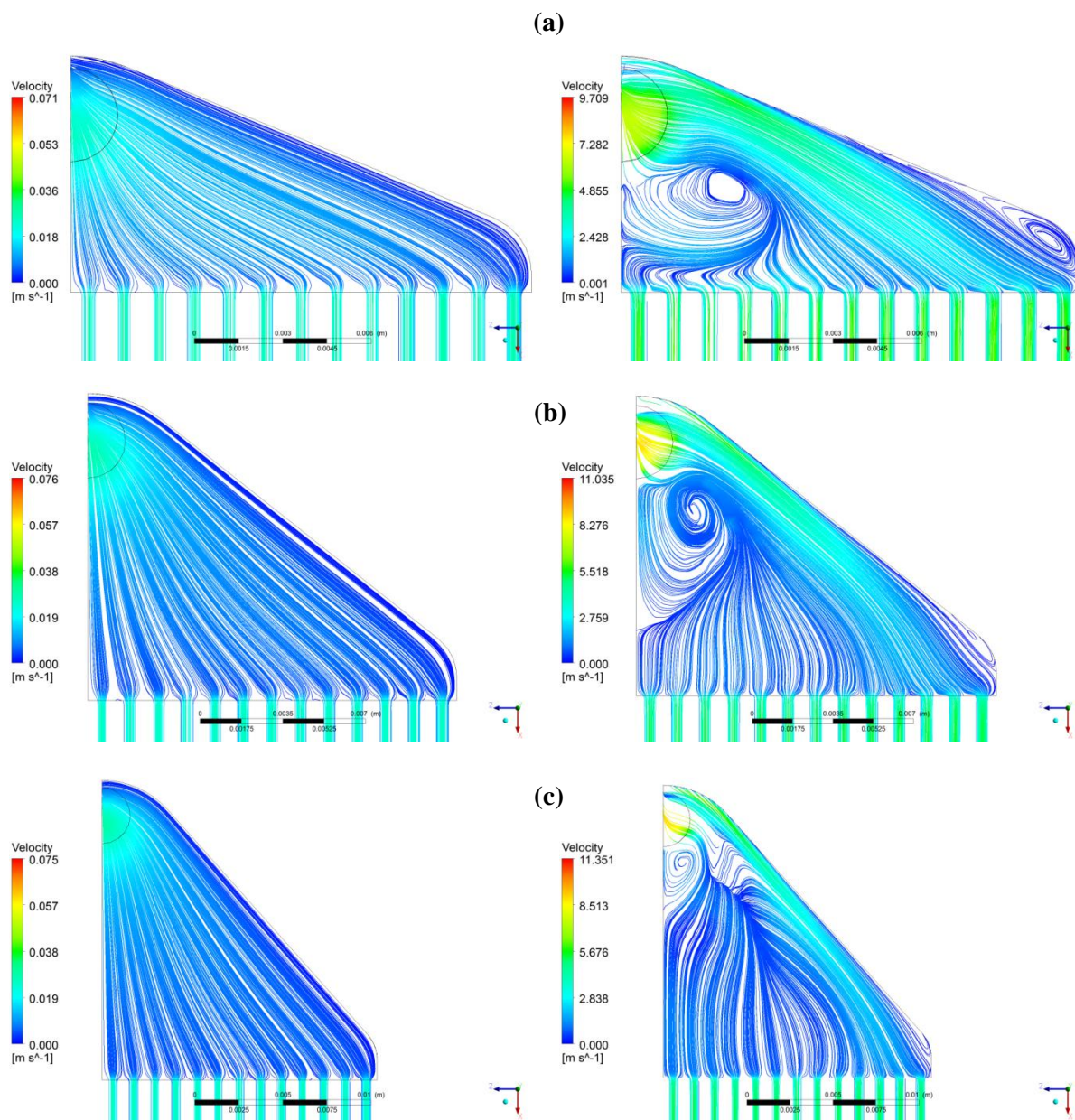


Figura 23. Linhas de fluxo mostrando as zonas de recirculação formadas com diferentes fluxos de entrada para os casos (a), (b) e (c). As imagens à esquerda representam o fluxo mássico de $1 \times 10^{-8} \text{ kg/s}$ e à direita de $1 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$.

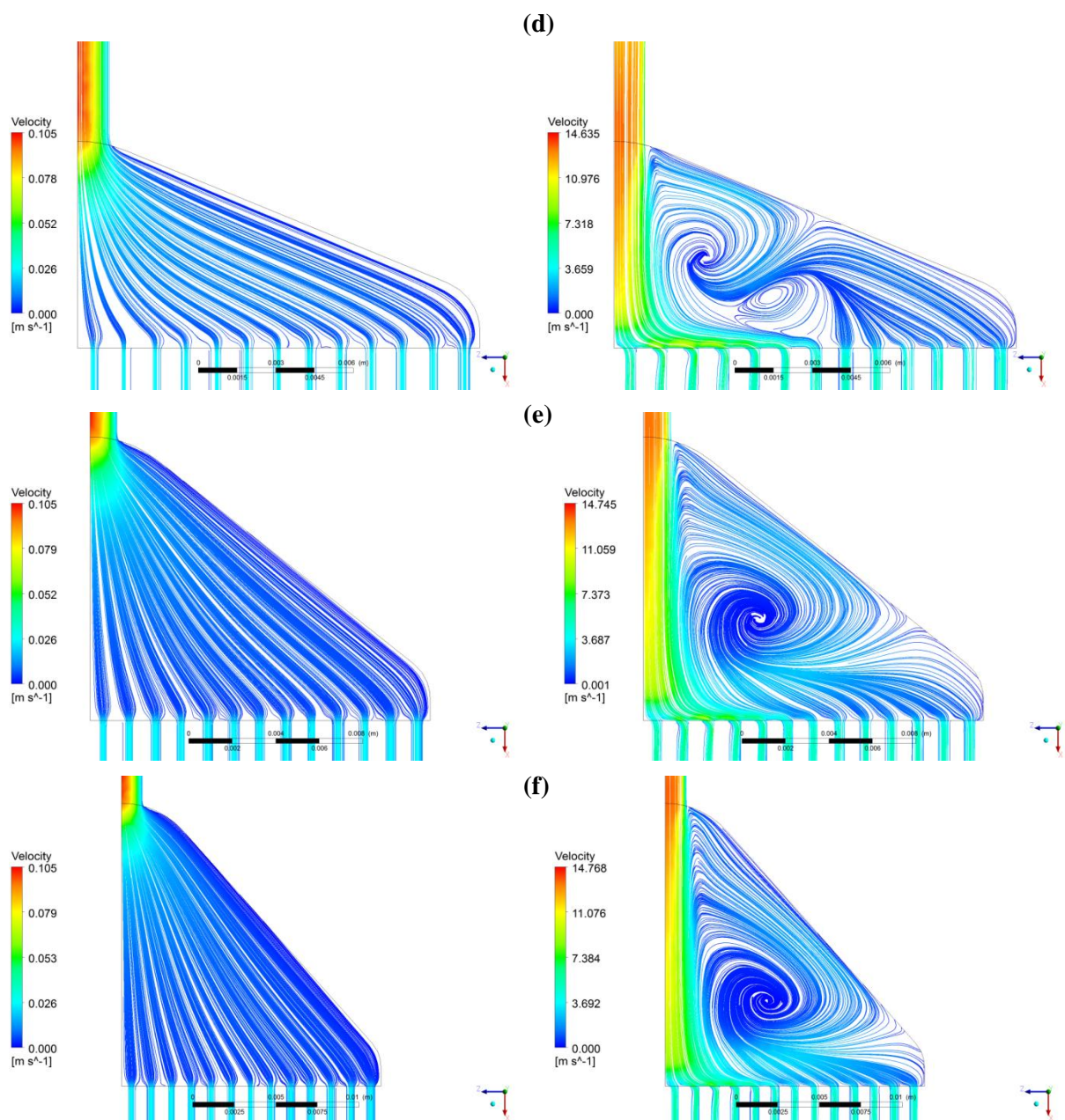


Figura 24. Linhas de fluxo mostrando as zonas de recirculação formadas com diferentes fluxos de entrada para os casos (d), (e) e (f). As imagens à esquerda representam o fluxo mássico de 1×10^{-8} kg/s e à direita de 1×10^{-5} kg/s.

Pode se notar que para todos os casos estudados as velocidades mais baixas favoreceram a distribuição do gás para os microcanais apresentando uma boa uniformidade, entretanto, com o aumento da velocidade de entrada o gás tendeu a se descolar das paredes formando as zonas de recirculação. As linhas de fluxo, representadas na Figura 23, para os casos (a), (b) e (c), mostram que os vórtices foram formados mais próximos a entrada do tubo, orientado a 90° com relação

aos microcanais. Além disso, também se observa que em velocidades mais altas o fluxo do gás tende a ser maior em direção aos microcanais mais afastados do centro do microrreator, o que pode-se deduzir uma indução a uma não uniformidade do fluxo, principalmente para o caso (a) em que a câmara de distribuição é mais curta e os remoinhos foram desenvolvidos muito próximos aos microcanais. E para os casos (b) e (c), embora os vórtices tenham sido formados a altas vazões eles estão mais distantes da entrada dos microcanais e assim o gás flui para a câmara de reação com uma boa uniformidade.

Para os casos (d), (e) e (f), representados na Figura 24, em que o tubo está orientado a 180° com relação aos microcanais, nota-se também que a baixas velocidades não foram desenvolvidas zonas de recirculação e conseqüentemente uma boa distribuição do fluxo entre os microcanais. No entanto, quando foram aplicadas velocidades mais altas os vórtices se desenvolveram localizados mais ao centro da câmara de distribuição, claramente devido ao forte escoamento centralizado posterior a saída do gás do tubo de entrada. Para os três casos citados (d), (e) e (f) observa-se que o fluxo foi favorecido nos microcanais localizados mais ao centro do microrreator, diferente dos outros três casos, o que indica nitidamente um fluxo não uniforme, contudo com uma distribuição mais irregular para o caso (d) devido ao encurtamento da câmara de distribuição.

Embora a avaliação das imagens das linhas de fluxo permitem verificar a uniformidade do fluxo para escolha da melhor geometria, ela é ainda uma análise bastante qualitativa sobre a distribuição do fluxo nos microcanais. Desta forma, Deslman *et al.* (2004) sugere uma forma de quantificar essa qualidade nos modelos fluidodinâmicos por meio do cálculo do desvio padrão relativo σ_r , a partir dos fluxos de entrada em cada um dos microcanais. A Equação 15, mostra a forma aplicada neste trabalho que foi baseada nas velocidades de entrada, considerando a velocidade medida sobre o ponto central de todos os microcanais. No anexo I, os gráficos de barras, utilizados para o cálculo do desvio padrão relativo são apresentados.

$$\sigma_r = \frac{1}{\bar{V}} \sqrt{\frac{\sum_i (V_i - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (19)$$

\bar{V} = Média da velocidade nas entradas dos microcanais

V = Velocidade atual na entrada do microcanal

n = Número de microcanais.

Para todos os casos o desvio padrão relativo está representado no gráfico da Figura 25. Para o caso (a) o desvio encontrado foi de 0,6 para velocidades mais baixas, e de 6,5% para o fluxo mássico máximo de 1×10^{-5} kg/s, isto significa que sob estas condições o fluxo independe da velocidade de entrada até 5×10^{-6} kg/s, a partir deste valor o desvio aumenta devido à distribuição desigual nos campos de velocidade entre os microcanais, o que confirma os efeitos observados na Figura 23 (a). Nos casos (b) e (c) os desvios encontrados foram menores, de aproximadamente 0,5 a 1,5 %, o que indica que a distribuição do fluxo é adequada e a não uniformidade é, portanto considerada desprezível, fato também comprovado nas Figuras 23 (b) e (c). Para estes casos estudados, devido à distância entre a entrada dos microcanais e a zona de recirculação do gás desenvolvida sob as condições dadas, considera-se que o caso (b) seria a geometria mínima para se garantir uma boa uniformidade no fluxo, com desvio de no máximo 1,5%.

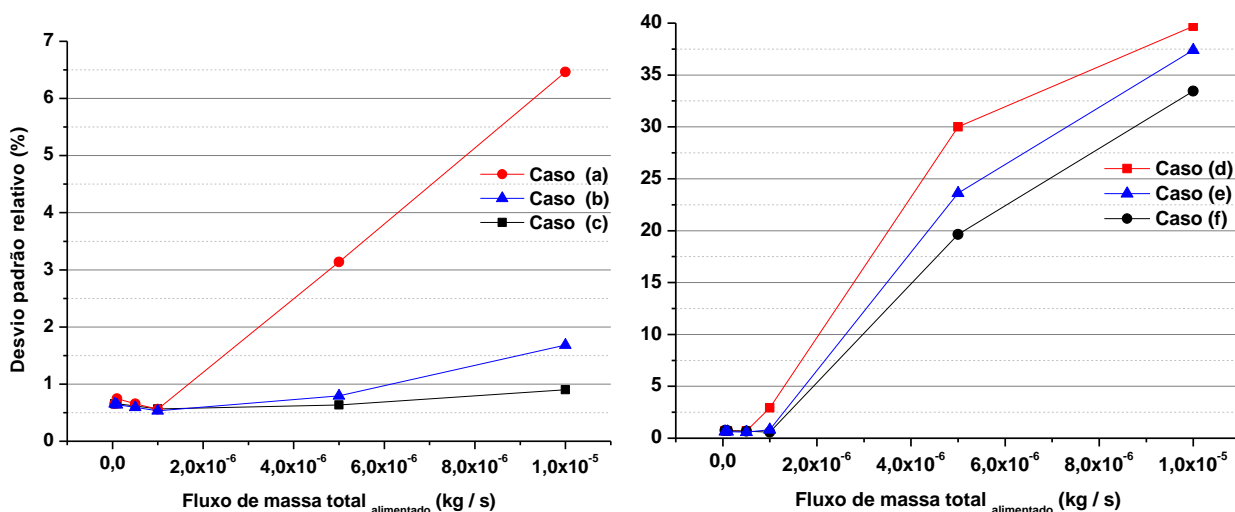


Figura 25. Desvio padrão relativo para os seis casos estudados. O gráfico a esquerda representa os casos (a), (b) e (c) e o gráfico a direita os casos (d), (e) e (f).

De forma bastante diferente, os casos (d), (e) e (f) apresentaram desvios muito altos comparados com os casos anteriores. Para o caso (d) nota-se que o desvio variou de 0,5 a 40%, sendo mais uniforme até o fluxo de 5×10^{-7} kg/s a partir deste valor os desvios aumentaram consideravelmente, o que foi atribuído ao escoamento preferencial nos microcanais no centro do microrreator, fato este observado na Figura 24 (d) e Figuras do Anexo I. Da mesma forma, estes mesmos efeitos também foram observados nos casos (e) e (f) com uma diferença muito pequena

comparado com o caso (d), o que demonstra que para estes casos apenas os fluxos mássicos mais baixos garantem uma boa distribuição do gás nos microcanais.

Heibel *et al* (2003) sugere modificações no projeto apenas quando são observados desvios maiores que 30%. Portanto, para assegurar uma boa distribuição do fluxo e também garantir uma ampla faixa de operação, todos os casos com o ângulo do tubo de entrada com 180° foram desconsiderados para efeitos do projeto do microrreator e embora as geometria (b) e (c) tenham apresentado desvios menores, a (c) foi selecionada para prosseguir com os estudos pois garante que a zona de recirculação será formada mais distante da entrada dos microcanais e, conseqüentemente, uma boa uniformidade no fluxo.

4.4. Conclusões

O objetivo deste Capítulo foi a aplicação do modelo fluidodinâmico para descrever o comportamento do gás no microrreator para seis diferentes casos a fim de encontrar a geometria mais favorável à uniformidade do fluxo entre os microcanais. Para todos os casos, as condições de contorno assumidas permitiram satisfazer os critérios de validade da hipótese do modelo contínuo e, portanto, puderam ser estudados confiando-se na validade do modelo.

Pode ser comprovado que em todos os casos o aumento na velocidade de entrada do gás favoreceu o surgimento de zonas de recirculação na câmara de distribuição. Todos os casos com o ângulo do tubo de entrada considerado a 180° foram desconsiderados para efeitos do projeto devido aos grandes desvios observados, chegando à 40% para o caso (d).

Entre os casos (a), (b) e (c), embora o caso (a) tenha apresentado um desvio de aproximadamente 6,5% e o caso (b) o mínimo para uma boa uniformidade do fluxo, o caso (c) foi considerado e selecionado como o mais adequado para prosseguir com os estudos devido à boa distribuição nos campos de velocidade entre os microcanais. Além disso, em todos os estudos foram encontrados concordâncias entre os gráficos do desvio padrão relativo e as Figuras 23 e 24, que representam as linhas de fluxo do gás.

5. DMLS: tecnologia para projeto e desenvolvimento de microrreatores

Neste Capítulo a tecnologia de DMLS (*Direct Metal Laser Sintering*) foi avaliada como uma opção para manufatura de microrreatores. Esta técnica é descrita ao longo do Capítulo e a inspeção tridimensional discutida como forma de se avaliar as distorções ocorridas no processo de fabricação.

5.1. Introdução

O grande interesse por tecnologias de manufatura aditivas em metal tem crescido nos últimos anos devido à suas possibilidades de aplicação. Estas tecnologias nasceram por volta da década de 90 e têm sido desenvolvidas guiadas pelo propósito no qual poderiam ser tão aceita quanto as tecnologias tradicionais de manufatura subtrativa são hoje (Shellabear e Nyrhilä, 2004).

Os métodos subtrativos de usinagem, torneamento e fresa, criam modelos físicos por meio da remoção de material a partir de ferramentas de corte. Mas, embora tenham sido realizados grandes avanços no controle numérico computadorizado (CNC) e nas tecnologias de usinagem de alta velocidade, uma das maiores desvantagens destes métodos é a dependência da complexidade geométrica. Determinadas características, como pequenos furos dentro de um bloco, são difíceis de serem reproduzidas e ainda quando a peça é pequena, o tempo de planejamento para construção pode constituir uma porção significativa do processo (Yu, 2005).

Diferentemente destes processos subtrativos, a manufatura aditiva é uma técnica aplicada para produção rápida de protótipos ou modelos camada a camada. Existe uma grande variedade de equipamentos disponíveis no mercado, cada um deles com diferentes métodos e tipos de materiais, os quais têm inúmeras possibilidades de aplicação. Entre estes, a impressão 3D, modelagem FDM, manufatura por objeto laminado, sinterização seletiva a laser (SLS) e fusão seletiva a laser (SLM) (Santos *et al.*, 2006). Cada uma destas técnicas apresentam vantagens e desvantagens umas com relação às outras. Entretanto, para produção de peças metálicas o método SLS é o mais indicado devido a sua flexibilidade no uso de materiais e também no controle de parâmetros de processamento (Yang *et al.*, 2010).

Assim, de forma similar a SLS, a Sinterização Direta em Metal a Laser (DMLS), habilita uma produção tridimensional rápida de peças complexas diretamente a partir do pó metálico, seja aço inox, níquel, alumínio, titânio ou ligas. No processo, o laser é varrido sobre o pó metálico em uma sinterização de fase líquida, e cria as peças consolidando as finas camadas umas as outras (Khaing *et al.*, 2001). Adicionalmente, devido à flexibilidade de aplicação dos materiais, formas geométricas e controle dos parâmetros do processo, componentes metálicos com características porosas podem ser obtidos (Gu e Shen, 2008).

As técnicas de manufatura rápida estão se movendo rapidamente para uma produção acelerada de componentes, sendo a produção de peças finais em metal uma das aplicações mais promissoras. No entanto, apesar dos avanços, esta técnica é adequada para a produção de um pequeno número de peças, limitado pelo tamanho da plataforma de construção. Contudo é possível se atingir peças com excelentes propriedades mecânicas devido aos diferentes tipos de laser, que podem atuar em conjunto ou isoladamente (Santos *et al.*, 2006).

5.2. Design de microrreator pela integração da engenharia reversa e DMLS

O objetivo desta etapa é apresentar, propor e avaliar o potencial da técnica de Sinterização Direta em Metal a Laser como forma de se fabricar microrreatores diretamente em metal a partir de modelos CAD e avaliar os desvios das peças produzidas por meio de técnicas de engenharia reversa.

De acordo com Hessel *et al.* (2005), os microrreatores podem ser fabricados por diversas técnicas como micro usinagem, eletroerosão, corrosão química, estampagem, micro usinagem a laser, sinterização e também recentemente estudado por Jardini *et al.* (2008) por meio de tecnologias aditivas.

Devido a grande flexibilidade na fabricação de peças diretamente a partir de dados CAD, neste Capítulo serão descritas a fabricação de dois componentes de um microrreator, o compartimento e placas de microcanais. As condições do processo, assim como as características microestruturais, serão discutidos. Importante ressaltar que os princípios aplicados neste Capítulo são genéricos e podem ser estendidos a outros materiais metálicos.

Embora os microrreatores tenham sido aplicados em muitos trabalhos por diversos métodos de produção, uma rápida produção por meio da manufatura aditiva pode facilitar o desenvolvimento, testes e avaliação destes dispositivos auxiliando a otimizar as condições operacionais sob as quais as reações químicas podem ser realizadas com máximo rendimento, permitindo assim minimizar o custo envolvido no processo de pesquisa e desenvolvimento, resultando em um dispositivo otimizado e pronto para uma produção em larga escala.

5.2.1. Metodologia de manufatura

5.2.1.1. Princípio de funcionamento da DMLS

O processo de Sinterização Direta em Metal a Laser permite a construção de objetos de forma similar ao método SLS. Segundo EOS (2009), para construção de qualquer peça o equipamento segue os alguns passos de funcionamento, ilustrado no diagrama esquemático na Figura 26 e que podem ser descritos da seguinte forma:

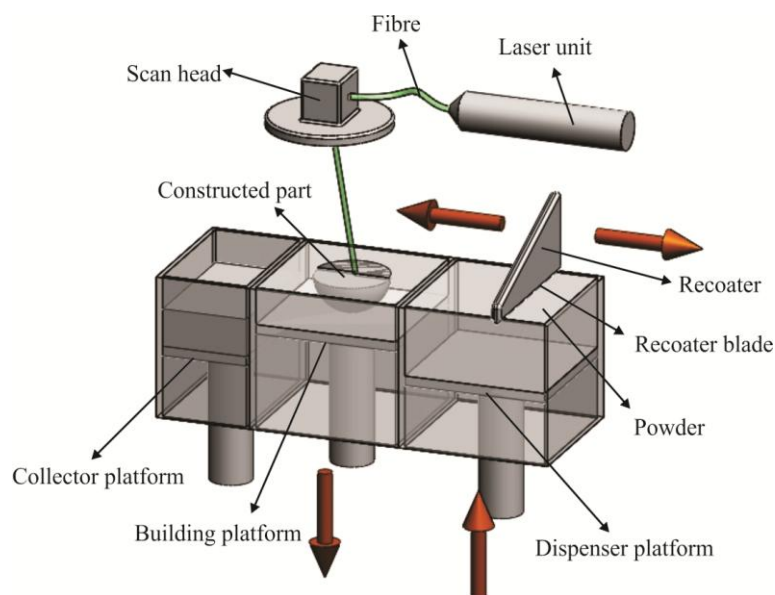


Figura 26. Diagrama esquemático do sistema de DMLS.

Primeiro a plataforma distribuidora é carregada com pó metálico do material desejado. Então, essa plataforma sobe a uma altura suficiente para que a lâmina de recobrimento se mova

espalhando o pó sobre toda a área de construção na espessura de uma camada, sendo o excedente do material recolhido em um coletor. Em seguida, o feixe de laser é direcionado sobre o material e guiado através de uma secção bidimensional do objeto para que a sinterização da camada atual seja efetivada assim como a agregação com as camadas abaixo dela. Assim, o processo de construção tridimensional da peça segue camada a camada e é completado em algumas horas quando todas as camadas forem sinterizadas. Além disso, dependendo das condições de fabricação e estratégias de exposição as peças podem atingir mais ou menos suas propriedades finais, mas, dependendo da aplicação alguns pós-tratamentos podem ser necessários como tratamento térmico para alívio de tensões residuais, têmpera, ou tratamentos de superfície como jateamento ou polimento.

5.2.1.2. Estratégias de exposição

Para se atingir uma boa qualidade na produção da peça é necessário o entendimento sobre alguns parâmetros do processo. Devido à exposição a alta energia térmica em um curto período de tempo, necessário para densificação e rearranjo atômico, alguns problemas inerentes como fraturas e empenamento podem ocorrer (Simchi *et al.*, 2001). Esta deformação é resultado do aquecimento induzido pelo laser e o consequente resfriamento do material o que provoca campos de temperatura não homogêneos. Além disso, durante o resfriamento a morfologia do material passa da fase amorfa para meio-cristalina. As regiões cristalinas tem uma densidade maior que as regiões amorfas, o que leva a uma perda de volume. Como o processo é baseado na sobreposição de camadas, elas podem sofrer com diferentes tensões resultando num efeito chamado *curl* na indústria de prototipagem rápida (Held e Pfligersdorffer, 2009).

A Figura 27 ilustra a varredura do laser sobre uma fina camada do pó metálico formando uma secção bidimensional do objeto. Inicialmente, todo contorno é exposto ao laser com uma determinada potencia (L_{pw}) e velocidade de varredura (C_{sp}). Entretanto, segundo Senthilkumaran *et al.* (2009) como o diâmetro da região sinterizada é sempre maior que o diâmetro do feixe de laser o erro dimensional é corrigido por meio do parâmetro *Beam Offset* para um boa correspondência as dimensões originais da peça. Na etapa de preenchimento, *hatching*, o laser move varias vezes linha a linha para assegurar que o processo de sinterização se desenvolva por completo. A distância entre as linhas de preenchimento (H_s) *hatch spacing* é normalmente

configurado como $1/4$ do diâmetro do feixe do laser. Neste ponto, o valor de *Beam Offset* é novamente definido com relação ao contorno, pois se este for alto ou baixo as partículas da região irradiada serão excessivamente sinterizadas ou não sinterizadas corretamente (EOS, 2009).

O parâmetro *layer thickness* assegura a adesão entre as camadas, contudo se o valor for alto demais não haverá uma adesão boa suficiente e como visto as tensões mecânicas podem ser geradas causando um descolamento das camadas de baixo. Em contrapartida, se o valor for muito baixo, a estrutura pode ser removida da plataforma por meio da colisão com a lâmina de recobrimento (EOS, 2009).

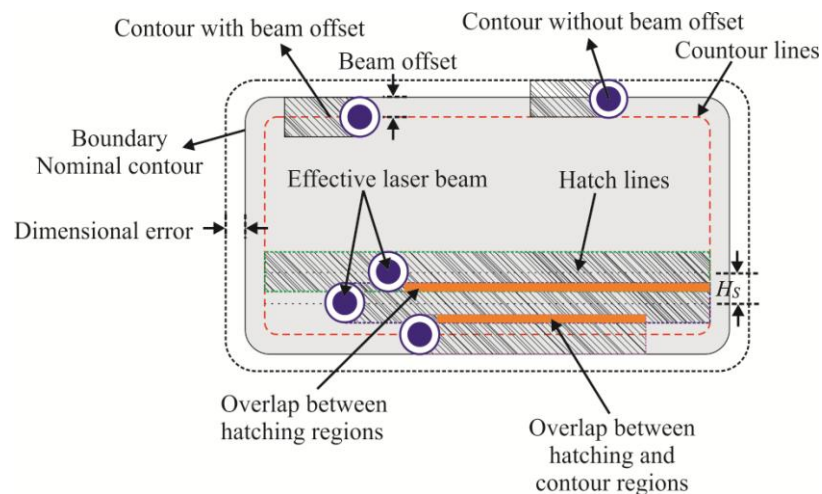
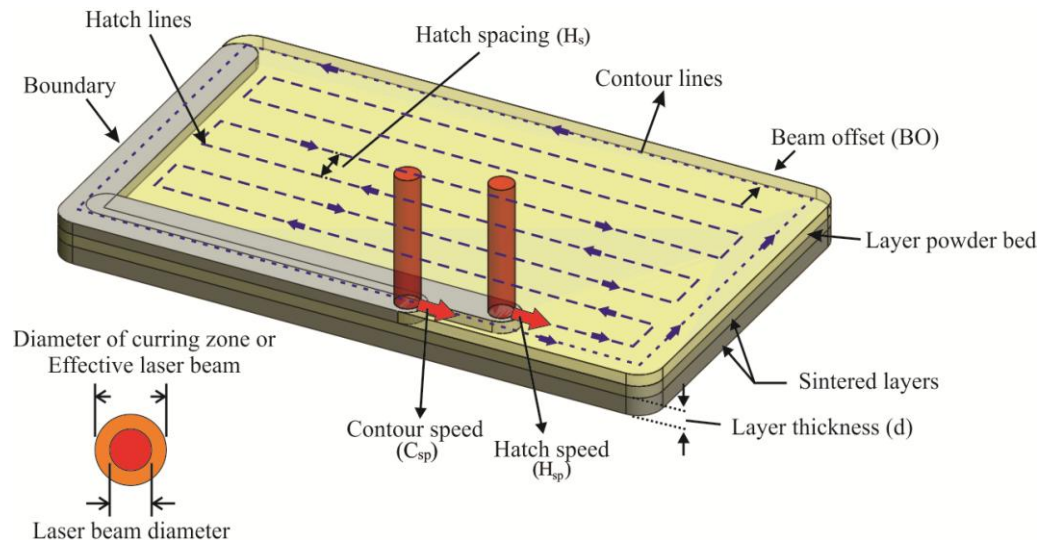


Figura 27. Estratégias de exposição.

5.2.1.3. Projeto do microrreator, preparação e parâmetros de fabricação.

Como um típico processo de prototipagem rápida, a fabricação do modelo físico 3D no processo DMLS, ilustrada por uma peça qualquer na Figura 28, envolve os seguintes passos: primeiro o projeto virtual é desenvolvido com o auxílio de um software CAD; em seguida a preparação dos dados e o tratamento digital são realizados, ou seja, a peça 3D é convertida para o formato (.STL) e de acordo com os parâmetros de construção o sistema gera o fatiamento do objeto em seções bidimensionais; por último a peça é produzida camada a camada.

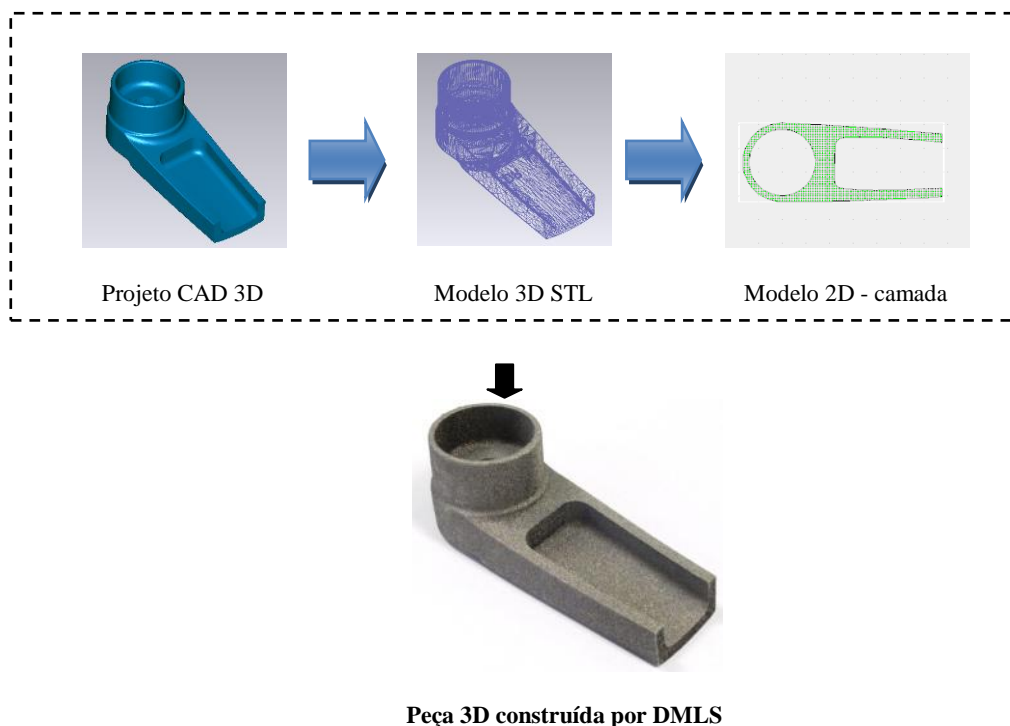


Figura 28. Estágios de fabricação no processo de DMLS.

Como o objetivo deste Capítulo é avaliar o potencial da técnica de Sinterização Direta em Metal por Laser, o microrreator apresentado nos Capítulos anteriores foi simplificado, conforme Figura 29, e as dimensões de cada uma das partes são dadas na Tabela 8. Além disso, a fim de se encontrar o limite mínimo que o equipamento poderia produzir as paredes dos microcanais também foi produzida uma placa de verificação, variando a espessura da parede de 0,25 a 1 mm.

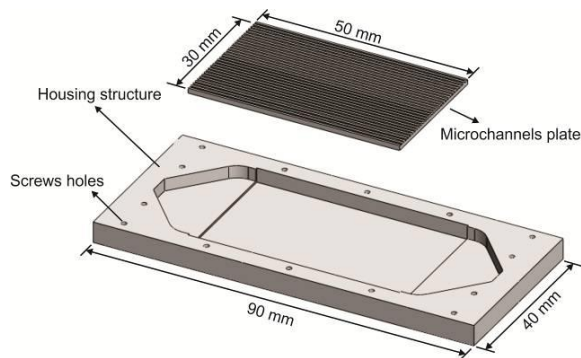


Figura 29. Compartimento e placa de microcanais.

Tabela 8. Dimensões da estrutura do compartimento e placas de microcanais.

Parâmetro	Valor	
	Caso 1	Caso 2
Numero de canais	30	
Espessura da parede (mm)	0,5	0,25
Espaço entre os canais (mm)	0,5	0,75
Altura da parede (mm)	0,25	
Comprimento do canal (mm)	50	
Largura da placa (mm)	30,5	
Largura da estrutura (mm)	40	
Comprimento da estrutura (mm)	90	
Altura da estrutura (mm)	6	

Neste trabalho o sistema EOSINT M270, apresentado na Figura 30, foi utilizado para a fabricação das peças. O material aplicado foi um pó metálico de Alumínio (AlSi10Mg) com partículas entre 25 e 45 μm . O Laser deste sistema oferece uma potência máxima de 200 W e para o material mencionado apenas 58,5% (117 W) e 29,25% (58,5 W) desta energia foi utilizada. Os parâmetros utilizados para a fabricação são dados na Tabela 9.



Figura 30. Sistema EOSINT M270.

Tabela 9. Parâmetros do processo DMLS para fabricação dos componentes.

Parâmetro	Valor	
	<i>Hatching</i>	<i>Contouring</i>
Potência do Laser (W)	117	58,5
Velocidade de varredura (mm/s)	225	400
Espaçamento do preenchimento (mm)	0,18	Não aplicado
Espessura da camada (μm)		30
<i>Beam offset</i> (μm)		20
Diâmetro do feixe de Laser (μm)		40
Diâmetro efetivo do Laser (μm)		200
Padrão de varredura	<i>Stripes</i> (alternando 45°)	

5.2.1.4. Metodologia de inspeção 3D e Engenharia reversa

O recente campo relacionado com a manufatura e engenharia de produtos conhecida por digitalização tridimensional e engenharia reversa está sendo cada vez mais explorada nos processos produtivos industriais. Esta utilização permite a detecção de desvios e imperfeições nas peças fabricadas para um melhor controle de qualidade e também como um instrumento aplicado ao redesign de peças (Ferreira *et al.*, 2007; Jardini *et al.*, 2008). Além disso, a aplicação da engenharia reversa no ciclo de desenvolvimento de produtos permite a reprodução tridimensional do objeto físico em um modelo CAD virtual, o qual pode ser modificado e melhorado (Várady *et al.*, 1997; Bagci, 2009).

Assim, as técnicas de engenharia reversa e inspeção tridimensional são utilizadas neste Capítulo para se avaliar as possíveis imperfeições dos componentes fabricados pelo processo DMLS por meio do Orcus 3D Scanner, Figura 31. Este equipamento permite a digitalização de peças através da projeção de padrões de luz sobre o objeto com a captura dos perfis de imagens por duas câmeras CCD de alta resolução, que em seguida são processadas por algoritmos de triangularização gerando os dados (XYZ) da superfície na forma de nuvem de pontos (Jardini, *et al.*, 2008).

O gerenciamento dos pontos espaciais XYZ obtidos no Scanner 3D foi realizado na interface *Spatium FORM*[®]. Em seguida estes dados foram comparados com o modelo CAD original em um software apropriado para sobreposição dos dados, denominado *Geomagic Studio/Qualify*[®], permitindo observar e quantificar o desvio na peça construída.



Figura 31. Orcus 3D Scanner .

5.3. Resultados

5.3.1. Efeitos dos parâmetros do laser

Como resultado da fabricação das peças pelo processo de Sinterização Direta em Metal por Laser, pode-se notar pela Figura 32 que ambas as peças apresentaram um empenamento visível. Geralmente ao se remover o objeto sinterizado da plataforma de construção e do material que o serve de suporte, as bordas das peças tendem a se levantarem e o centro permanecer em sua posição original ocorrendo uma deformidade em um formato tipo “sino”.

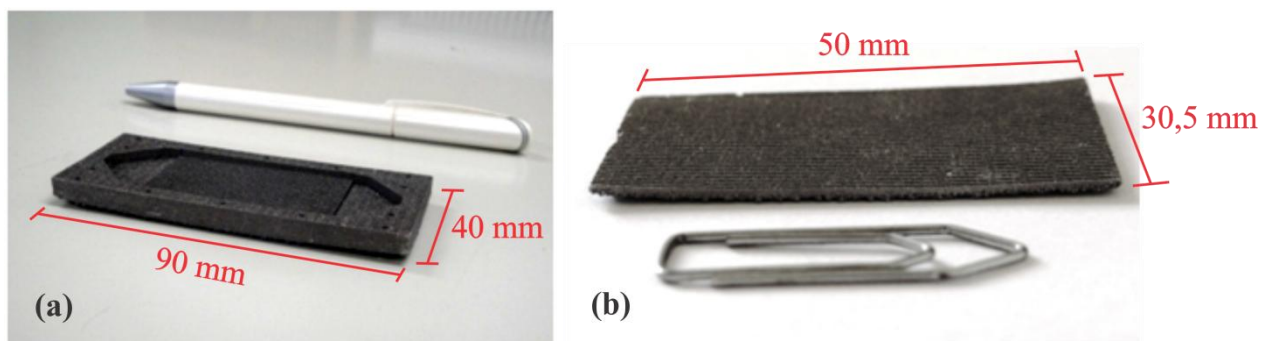


Figura 32. (a) Compartimento e (b) placa de microcanais.

Com o objetivo de se quantificar o desvio observado e as condições fora de tolerância, técnicas de engenharia reversa foram aplicadas nas duas peças fabricadas. Para a estrutura de compartimento, o mapa de comparação tridimensional apresentado na Figura 33, dá uma visão clara sobre a distorção medida na peça. Pode-se observar que desvio nominal entre o projeto CAD original e a peça fabricada pelo processo de DMLS foi de aproximadamente 0,5 mm tanto para as bordas mais distantes do ponto central, quanto para o centro. Isto representa um total de quase 1 mm de empenamento contando do ponto central (em azul-escuro) até a borda (cor amarelo-alaranjada).

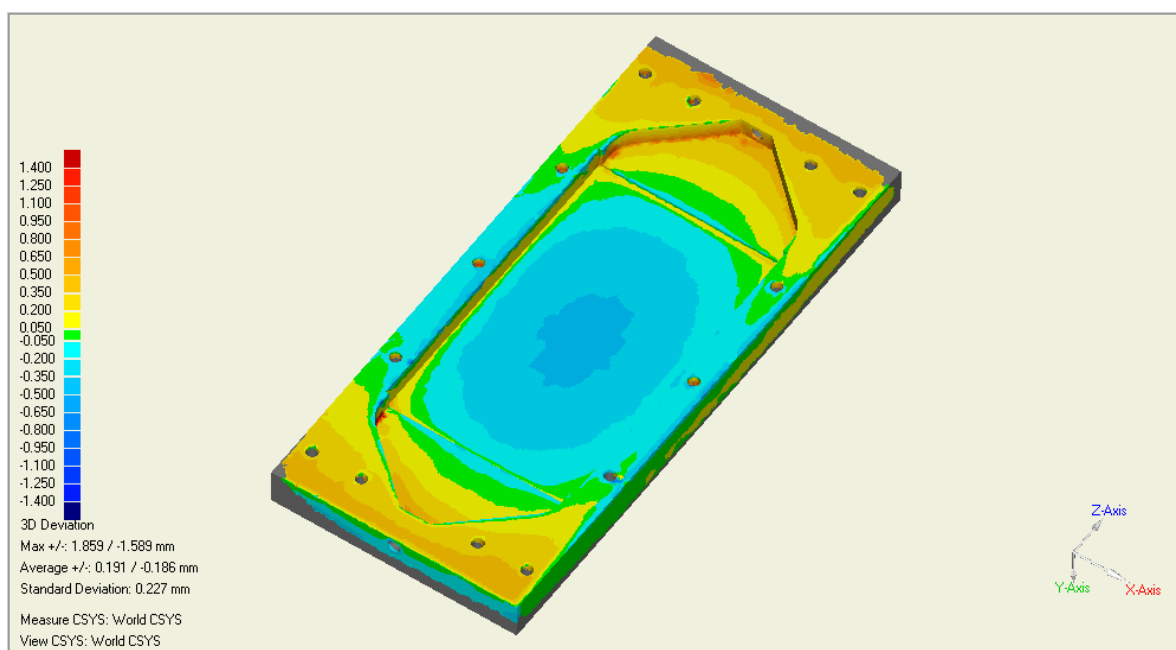


Figura 33. Mapa de comparação tridimensional mostrando os desvios na peça produzida.

Este empenamento está relacionado com as tensões térmicas e correspondem a tensões residuais desenvolvidas durante a densificação da estrutura durante o processo de sinterização. Para reduzir estes efeitos são necessárias adequações nos parâmetros de fabricação como potencia do laser, velocidade de varredura, espaçamento das linhas de preenchimento, padrão de varredura, espessura e número de camadas e também orientação da peça na plataforma de sinterização. Pohl *et al.* (2001) identificou estes desvios para diferentes padrões e velocidades de varredura. Enquanto altas velocidades de varredura levaram à redução das tensões elas também diminuíram a energia depositada pelo laser e consequentemente o processo de densificação. Além

disso, as menores distorções foram observadas com padrões de varredura do tipo *squares* e *stripes* com pequeno comprimento dos vetores, enquanto que os maiores desvios foram observados quando longos vetores foram utilizados na fabricação. Estes vetores correspondem às linhas que orientam o feixe de laser a percorrer e sinterizar uma seção bidimensional do objeto (camada).

Assim, apesar deste trabalho ter aplicado o padrão tipo *stripes*, o desvio observado pode ser explicado pelos longos vetores gerados na fase de preparação e posicionamento da peça na plataforma de construção, que considerou a maior área da peça exposta ao laser, como mostra a Figura 34. Desta forma, recomenda-se que a construção do objeto proceda tanto quando possível com a menor área exposta ao feixe de laser para a geração de vetores mais curtos, evitando assim que seja desenvolvido uma grande tensão residual ao longo do vetor. A Figura 35a mostra como a peça foi orientada na plataforma de construção e a Figura 35 (b e c) mostram como poderiam ser orientadas visando à diminuição da área de exposição.

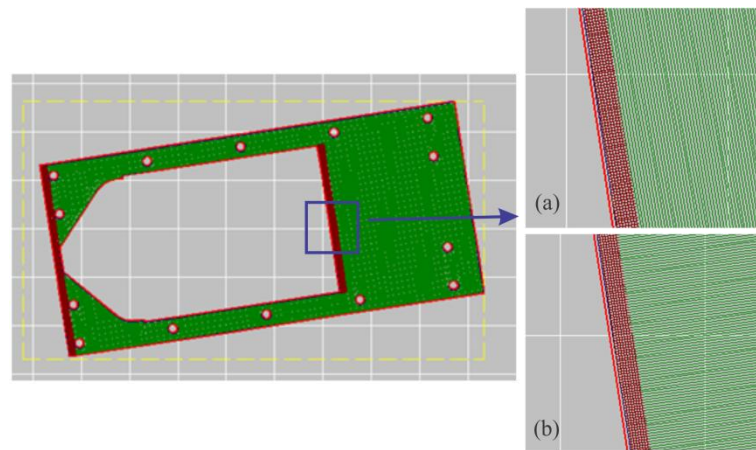


Figura 34. Padrão de varredura do laser aplicado na fabricação do compartimento e placas. (a) Padrão tipo *stripes* na direção longitudinal e (b) Padrão tipo *stripes* na direção transversal.

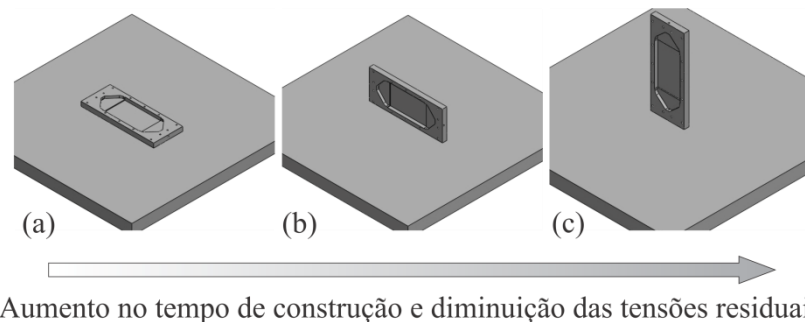


Figura 35. Possíveis posicionamentos da peça na plataforma de construção no processo de DMLS.

Como a prototipagem rápida é uma tecnologia comercial, a peça na maioria das vezes é posicionada na plataforma de construção de modo que tenha o menor tempo de fabricação possível, o que normalmente corresponde a orientar a peça com a menor profundidade voltada em direção à deposição das camadas, já que o que atrasa o processo é o espalhamento do pó metálico sobre a plataforma. No entanto, no processo de Sinterização Direta em Metal a Laser, dependendo da peça, este posicionamento pode levar a uma maior distorção e consequentemente a um pós-tratamento mais caro como por exemplo, o recozimento para o alívio de tensões residuais.

Para a placa de microcanaís, o processo de inspeção tridimensional não foi capaz de gerar uma nuvem de pontos precisa o suficiente para a quantificação do empenamento ocorrido. Este fato foi atribuído à limitação da técnica de engenharia reversa para o escaneamento de regiões com dimensões tão reduzidas como a dos microcanaís, que gera a formação de pontos cegos, isto é, o ângulo que as câmeras fazem a captura das imagens não enxerga a superfície dos microcanaís. Embora não foi possível realizar esta quantificação, a Figura 32 mostra claramente a distorção na peça.

Na análise da placa de verificação, fabricada apenas para se conhecer a espessura mínima que o equipamento pode produzir para o material escolhido, as medidas da espessura das paredes mostram se bastante precisas. A avaliação realizada com auxílio de paquímetros mostraram que dentro da faixa produzida, de 0,25 a 1 mm, não houve diferenças significativas entre o modelo proposto em CAD e o fabricado, como mostra a Figura 36. Assim, dentro dos parâmetros estudados para este material, a mínima espessura produzida foi de 0,25mm.

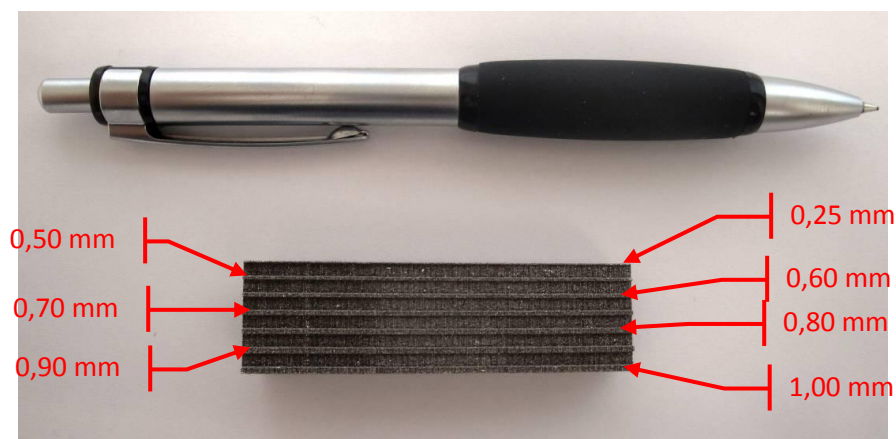


Figura 36. Placa de verificação variando a espessura da parede de 0,25 a 1 mm. Nesta imagem a placa é vista de topo onde as setas vermelhas indicam as paredes sinterizadas.

5.3.2. Morfologia da superfície das placas de microcanais produzida por DMLS

Como visto, devido às reduzidas dimensões dos microcanais na placa produzida, não foi possível a realização da inspeção tridimensional. Contudo, como esta placa representa a estrutura de interesse para a realização das reações no microrreator, a mesma foi submetida à análise da morfologia da superfície por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os resultados da análise MEV, Figura 37, mostram a morfologia das placas sinterizadas sem a aplicação de nenhum tipo de pós-tratamento, seja térmico ou de superfícies. De acordo com a Figura 37, a superfície pode ser considerada porosa e rugosa devido a não completa sinterização das partículas e pelos pequenos aglomerados do pó metálico.

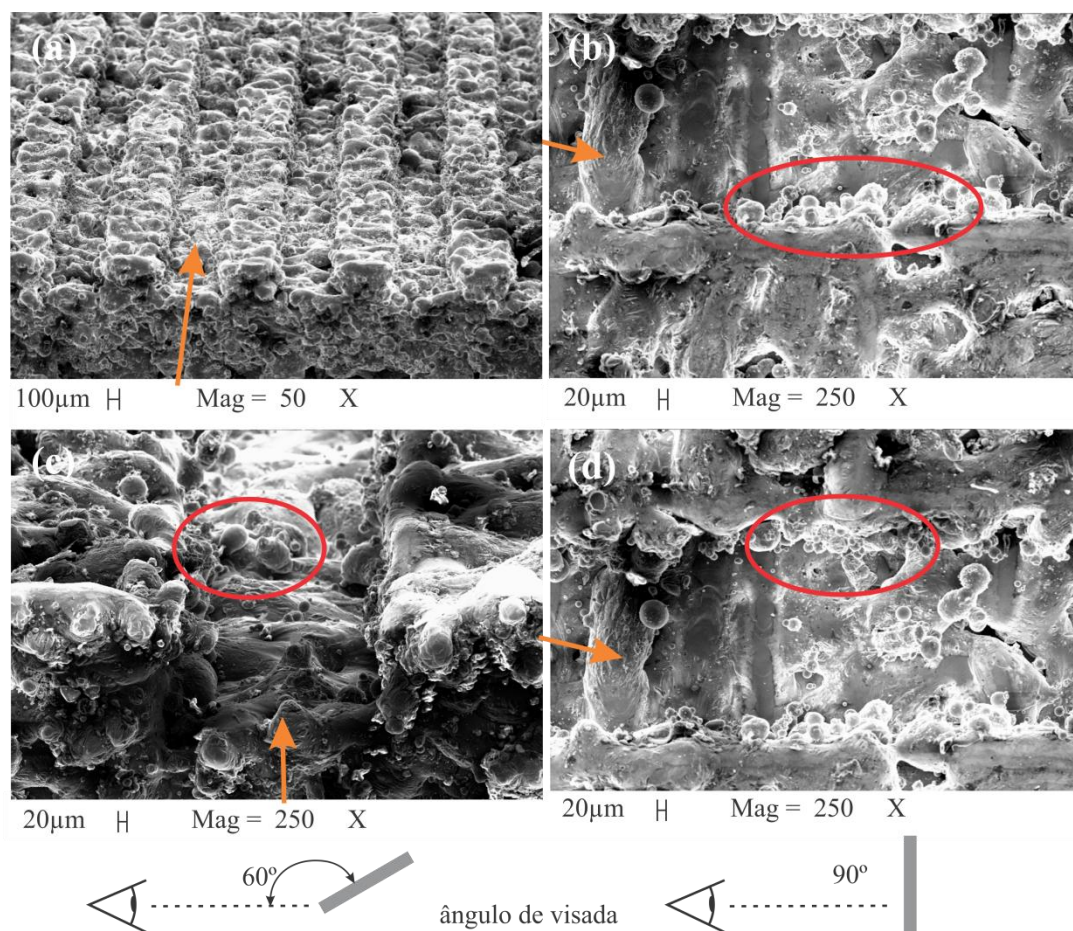


Figura 37. MEV mostrando a superfície das placas de microcanais. As imagens (a) e (c) correspondem ao ângulo de visada de 60° com relação a placa e as imagens (b) e (d) ao ângulo de 90°. As regiões com o pó metálico não completamente sinterizados são destacadas pelos círculos em vermelho e as microcanais com as setas em laranja.

No trabalho realizado por Gu e Shen (2008), também foram observadas a formação de estruturas porosas na preparação de componentes utilizando aço inox 316L. Superfícies densas foram obtidas utilizando alta potência do laser e baixa velocidade de varredura, contudo a aplicação de velocidades de varredura mais altas produziram trilhas descontínuas do material sinterizado consistindo de aglomerados dispersos de formato esférico. Para o material utilizado, a melhor estrutura porosa foi obtida se aplicando baixa potência do laser e velocidade de varredura, resultando na formação de uma superfície com poros abertos.

Neste trabalho, foi aplicada uma baixa potência para sinterizar os contornos e alta potência do laser para as linhas de preenchimento do interior da estrutura. Por essa razão, foi observada uma estrutura porosa na superfície das paredes dos microcanais, o que, para reações em fase gasosa torna-se especialmente interessante devido ao aumento da área superficial e o consequente favorecimento da massa de catalisador a ser depositada. Questão muito importante a ser considerada em processos catalíticos.

Outro ponto avaliado sobre a morfologia da superfície foi a remoção da camada porosa. Para isso, duas peças foram construídas com diferentes espessuras da parede do microcanal, uma considerando a menor dimensão obtida de 0,25mm e outra com 0,5mm, e submetidas a um pós-tratamento de jateamento de areia para remoção do material não completamente sinterizado.

Como se pode observar pela Figura 38, o pós-tratamento aplicado foi capaz de remover a camada porosa, resultando em uma superfície mais lisa. Apesar disso, é de se notar que a superfície também apresenta muitas ondulações, não sendo completamente plana, o que, dependendo da aplicação do microrreator, pode ser interessante ou não. Para os dois casos estudados ainda é possível comprovar que o equipamento oferece uma precisão bastante interessante para a construção deste tipo de estrutura com paredes finas.

Além disso, a utilização de diferentes parâmetros de fabricação podem sinterizar o material em estruturas com diferentes características e com a correta escolha dos parâmetros de fabricação, o processo de DMLS pode não somente facilitar um rápido desenvolvimento dos microrreatores catalíticos, mas também favorecer o controle da estrutura formada durante a sinterização. Este controle é importante pois, a porosidade da superfície é uma característica a ser considerada em processos químicos, principalmente os de fase gasosa, por oferecer condições de aumento da área de contato do material catalítico com os reagentes, o que, consequentemente,

aumentará as taxas de reação. Sendo assim, a fabricação por este método apresenta um grande potencial para este tipo de aplicação.

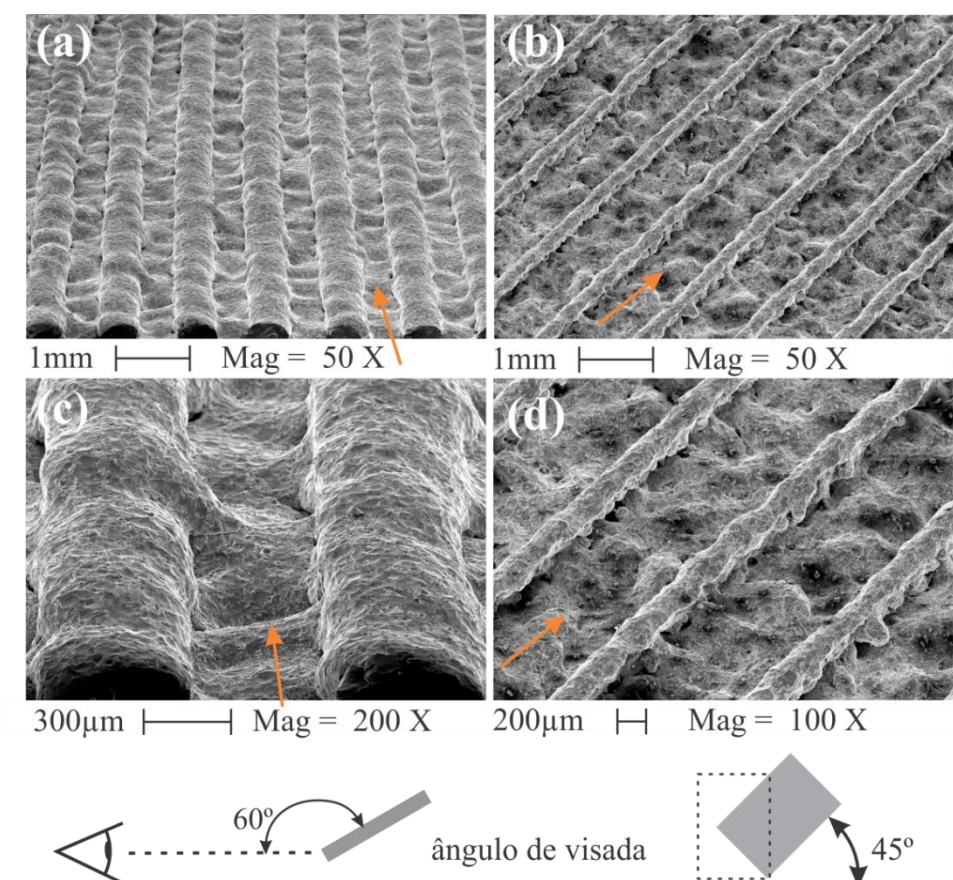


Figura 38. Morfologia da superfície dos microcanais após a aplicação de jato de areia. As imagens (a) e (c) representam o caso 1, com parede de espessura de 500µm; (b) e (d) o caso 2, com parede de 250 µm. As setas em laranja indicam os microcanais.

5.3.3. Integração das placas de microcanais com o microrreator

Embora a técnica de DMLS tenha um grande potencial para a fabricação dos componentes para o microrreator, ela é ainda muito nova e requer mais estudos sobre a escolha dos melhores parâmetros de fabricação para garantir a qualidade da peça assim obtida. Além disso, a etapa de pós-processamento da peça também é passo importante do processo que deve ser considerado, pois auxilia na redução das tensões residuais geradas pela alta energia do laser.

Do ponto de vista de integração entre os componentes produzidos, fica claro que o compartimento, além do empenamento observado, aparenta muita porosidade na superfície e o

material escolhido para a realização dos testes de fabricação não pode ser aplicado no processo catalítico proposto, pois não suporta altas temperaturas e também oferece possíveis riscos de vazamento dos reagentes e produtos. Além disso, as placas de microcanais não puderam ser acopladas facilmente ao conjunto devido a distorção ocorrida.

Tendo em vista a novidade desta aplicação e os desafios tecnológicos identificados utilizando a técnica de prototipagem rápida DMLS, optou-se em obter as estruturas de compartimento e placas de microcanais por métodos convencionais bem estabelecidos comercialmente, conhecidos como usinagem mecânica e corrosão química. Desta forma a estrutura de compartimento projetada foi então usinada por CNC e as placas de microcanais foram fabricadas pelo método de corrosão química por Metalfoto[®]

Além disso, com o objetivo de garantir o funcionamento do sistema, evitar vazamentos e minimizar o desgaste do material ao longo do tempo, todas as peças foram produzidas em aço inox 304, seguindo o projeto e dimensões dados no Capítulo 4, Figura 17, diferente das simplificações feitas neste Capítulo, realizadas apenas para efeito de avaliação da técnica de DMLS.

O resultado da fabricação do microrreator é apresentado na Figura 39, onde pode se observar as placas de microcanais, a estrutura de compartimento, o pré-vaporizador e os cartuchos para o aquecimento da estrutura. Detalhes e dimensões do sistema estão descritos na Tabela 10.

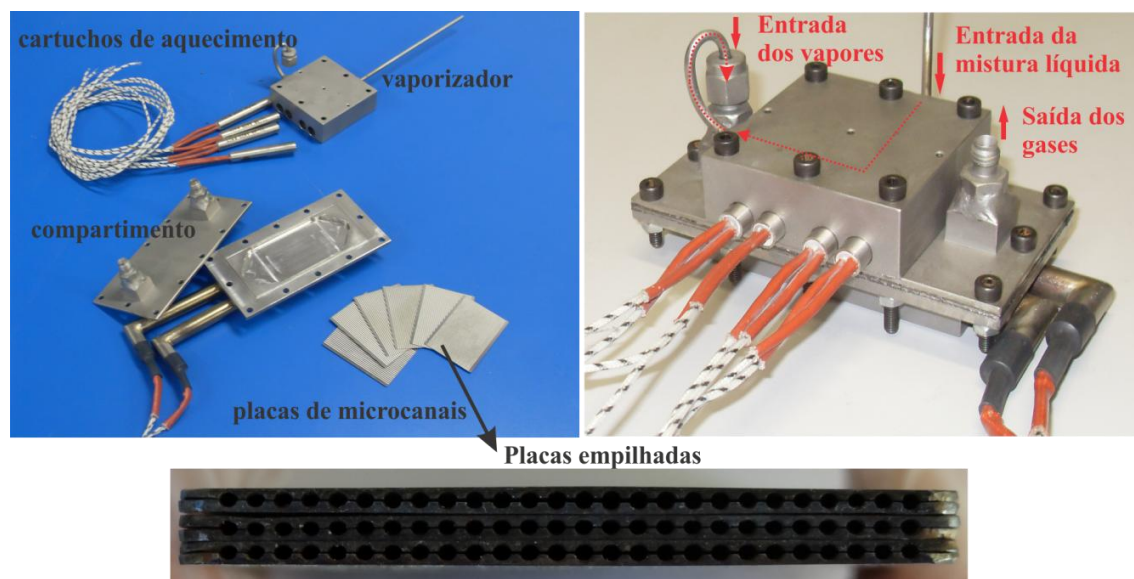


Figura 39. Conjunto total do microrreator fabricado pelos métodos de usinagem mecânica e corrosão química.

Tabela 10. Características e dimensões do microrreator projetado.

Placa de microcanais	
Nº de microcanais por placa	26
Largura da placa (mm)	34,9
Comprimento da placa (mm)	50
Espessura da placa (μm)	500
Largura do microcanal na placa (μm)	700
Altura do microcanal na placa (μm)	300
Espessura da parede entre os microcanais (μm)	500
Material	Inox 304
Estrutura de compartimento e vaporizador	
Largura total (mm)	60
Comprimento total (mm)	115
Altura total (mm)	42
Tipo de aquecimento	Cartuchos: 2 de 300W e 4 de 200W
Tipo de Vedação	Junta de grafite flexível - Graflex
Material	Inox 304

5.4. Conclusões

Neste Capítulo, a avaliação da proposta de fabricação do microrreator pelo método DMLS (EOSINT M270) permitiu identificar o potencial da técnica para produção e desenvolvimento dos microrreatores, o que pode englobar uma série de materiais como Alumínio, Cromo-cobalto, aços, ligas de níquel, aços inox e titânio.

No que se refere a minimização dos efeitos de distorção e empenamento observados, a peça deve ser orientada na plataforma de construção considerando a menor área possível exposta ao laser e utilizar vetores curtos como estratégia para minimização das tensões térmicas residuais geradas pela sinterização das camadas.

O sistema de engenharia reversa, Orcus 3D-Scanner, mostrou-se rápido e eficiente para avaliação e inspeção tridimensional da estrutura do compartimento. Entretanto, não foi possível realizar a inspeção das placas devido às reduzidas dimensões dos microcanais, sendo necessário, equipamentos de inspeção mais adequados e com câmeras de maior resolução para avaliação das placas.

O processo de DMLS foi capaz de produzir superfícies com características porosas o que pode ser benéfico para reações catalíticas em fase gasosa, devido ao aumento na área superficial. Além disso, o jateamento de areia removeu a camada porosa formada pela não completa sinterização do pó metálico, o que deixou a superfície mais lisa. Em consequência dessa remoção,

apareceram muitas ondulações na superfície, o que também pode ser interessante para microrreatores aplicados para reações de fase líquida, gasosa ou ainda multifásica.

Embora a técnica de DMLS tenha um grande potencial para a fabricação dos componentes para o microrreator, devido às diferentes características da superfície e resultante da flexibilidade de controle dos parâmetros do laser, ainda são necessários avanços na pesquisa sobre a escolha dos melhores parâmetros de operação a fim de se minimizar os efeitos de distorção e atingir uma boa qualidade nas peças. Por essa razão e para garantir o melhor acoplamento das peças, optou-se em produzir o compartimento e os microcanais pelos métodos convencionais de usinagem mecânica e corrosão química.

Além disso, este estudo exploratório permitiu identificar o potencial da técnica de fabricação por DMLS e avaliar as questões mais importantes a serem resolvidas no futuro para que de fato ela possa ser aplicada na construção de microrreatores. Em futuros trabalhos, sugere-se o estudo de diferentes condições de processo, materiais e a inclusão de pós-tratamentos térmicos a fim de se obter peças finais com distorções dentro da tolerância.

6. Otimização multicritério e planejamento experimental

6.1. Introdução

Neste Capítulo será apresentado um método de otimização multicritério com o objetivo de sugerir uma faixa operacional para se iniciar os estudos experimentais no microrreator. Este Capítulo será apresentado com base no artigo intitulado *Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production in Microchannel Reactors: Experimental Design and Optimization* na *International Journal of Chemical Reaction Engineering*.

O principal objetivo desta investigação é sugerir um procedimento visando orientar a localização de pontos para o planejamento experimental utilizando informações da literatura. Primeiro, três modelos cinéticos foram identificados para a reação de reforma a vapor de etanol. Em seguida, o domínio de Pareto para cada modelo cinético foi circunscrito por um conjunto de três variáveis de decisão (fração de massa de etanol, temperatura e fluxo volumétrico) e duas funções objetivo (conversão de etanol e a produtividade de hidrogênio). Por fim, o domínio de Pareto para a otimização de uma função de três objetivos foi identificada para propor uma faixa de estudo para o planejamento experimental.

Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production in Microchannel Reactors: Experimental Design and Optimization

Abstract

In this investigation, an experimental design procedure using prior literature information has been used to guide the localization of optimal points for reaction kinetics study. Three kinetic models were identified and the Pareto domain was circumscribed for a set of three decision variables and two objective functions to find an optimal solution. From the range of Pareto-optimal solutions obtained, the kinetic model considered to be the most reliable was used to explore the optimal operating region. Finally, the experimental design points were chosen to ensure a sufficient range of operating conditions to identify the reaction kinetics.

Keywords: microchannel reactor, ethanol steam reforming, multi-objective optimization, experimental design

6.2. Introduction

Recent developments and improvements in fuel cell technology have given a new impetus to the use of hydrogen as an energy carrier. Fuel cells have tremendous potential for applications ranging from portable power generators to stationary power plants. Because of the difficulty to store and transport pure hydrogen, liquid fuels are considered to be one of the options for supplying hydrogen to the fuel cells (Men et al., 2007). For that reason, it is important to develop a fuel processor that is able to convert effectively and economically liquid fuels into a hydrogen-rich gas.

To support sustainable hydrogen economy, it is crucial to produce hydrogen cleanly and renewably (Ni et al., 2007), consequently fuel processors have been proposed as a way to produce hydrogen without the need to transport or store the gas from generation through its end use. Various fuels can be applied in these systems; the most common are methane (Recupero et al., 1998; Northrop et al., 2012), methanol (Sohn et al., 2007; Besser, 2011) and ethanol (Francesconi et al., 2007; Kolb et al., 2010). Although the steam reforming of methane and methanol is a well-established process, its dependence of fossil fuels still hinders their use for sustainable energy generation. In this context, steam reforming of ethanol has been considered to be an environmentally friendly source because it is biomass-based, easy to store, safe to handle,

nontoxic and the carbon dioxide released into the atmosphere is in most part reabsorbed during plant growth (Akande et al., 2006; Men et al., 2007; Profeti et al., 2009b; Moharana et al., 2011). However, according to Ometto et al. (2009) in a life cycle assessment study, bioethanol is not completely CO₂ neutral.

Various reaction pathways may prevail in ethanol steam reforming depending on the conditions selected and the choice of the catalysts. The reaction network may include ethanol decomposition to methane, carbon monoxide and hydrogen; ethanol dehydrogenation to acetaldehyde; ethanol dehydration to ethylene; methane steam reforming; water gas shift; methane decomposition to carbon and hydrogen; and Boudouard carbon deposition reaction (Haryanto et al., 2005; Vaidya et al., 2006; De Lima et al., 2008). However, depending on the temperature within the reactor, some undesirable reactions can take place such as coke formation which can deactivate the catalyst or produce large amount of CO which can poison the electrodes of PEM fuel cells.

The aim of this investigation is to suggest an experimental design procedure using prior literature information to guide the localization of experimental design points. First, three kinetic models for steam ethanol reforming were identified. Then, the Pareto domain for each kinetic model was circumscribed for a set of three decision variables (inlet ethanol mass fraction, temperature and volumetric flow rate) and two-objective functions (ethanol conversion and hydrogen productivity). Finally, the Pareto domain for a three-objective function optimization has been identified for proposing an experimental design in view of determining a kinetic model for ethanol reforming in a microchannel reactor.

6.3. Reactor system

6.3.1. Microchannel reactor technology

According to Ehrfeld et al. (2000), microreactors are defined as miniaturized reaction systems that can be fabricated using methods of microtechnology and precision engineering. Depending on the physical dimensions of the systems, the terms nano or milli/mini reactors are used. Due to the small diameters of the channels, these devices are characterized by high heat and mass transfer coefficients, high surface to volume ratio, good structural and thermal stability and

precise control of the process conditions that are beneficial for high selectivity and conversion (Ehrfeld et al., 2000; Delsman et al., 2004; Hessel et al., 2005; Kiwi-Minsker and Renken, 2005; Renken and Kiwi-Minsker, 2010).

Microchannel reactors normally operate under laminar flow conditions and, as a result, low pressure drop. In microchannel reactors, the heat and mass transfer limitations typically observed in fixed catalytic bed reactors are greatly overcome. The short radial diffusion times lead to narrow residence time distribution of the gases. This allows optimizing the contact time of the reactants avoiding the formation of unwanted by-products (Reuse et al., 2004).

Microreactor technology (MRT) is currently attracting a vivid research interest in a wide range of applications (Doku et al., 2005; Mills et al., 2007): (1) produce cleaner energy sources; (2) create higher quality petroleum-based lubricants; (3) capture, control and utilize greenhouse gases, such as CO₂; (4) convert natural gas or bio-based methane gas to chemicals and fuels; (5) minimize environmental impact and reduce the environmental footprint; (6) transform biomass to liquids or hydrogen; (7) gasify biomass for hydrogen production; and (8) generate power using fuel-cell technology. The emergence of this technology has provided a potentially new platform for accelerating the development of new catalysts and multiphase catalytic process technologies.

Although MRT has been investigated as a way to bring the reforming technologies to commercialization for applications ranging from portable systems to transportation and decentralized stationary systems (Stefanidis and Vlachos, 2009), the number of ethanol fuel processors reported in the literature is limited when compared to methanol (Uribe et al., 2011).

6.3.2. Microreactor design

The microreactor used in this work was designed to generate hydrogen from steam reforming of ethanol. The physical model of microreactor, presented in Figure 1, is composed by three sections: inlet manifold section for flow distribution; parallel microchannel section where reactions occur; and outlet manifold. The stack of microchannel plates with a total of 78 channels (Figure 1) is positioned inside the housing structure to perform the chemical reactions. The dimensions of each channel are 50 mm x 0.7 mm x 0.6 mm, respectively for the length, width and height. Microchannels were created using the traditional method of wet chemical etching by corroding the surface of stainless steel plates. The support and catalyst material were impregnated

using a suspension of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles and aqueous solution of nickel nitrate, based on a method proposed by Zapf et al. (2003) and Germani et al. (2007).

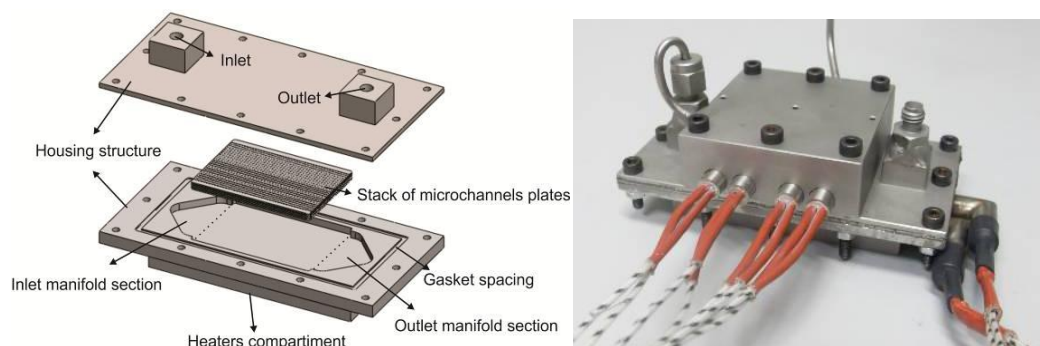


Figure 1. Schematic diagrams of the microreactor and a photograph of its assembly.

To design a microreactor, CFD (computational fluid dynamics) is very useful to investigate the effect of various design parameters. CFD allows predicting fluid flow behavior throughout the microchannel reactor and to consider heat and mass transfer, chemical reactions and phase changes taking place throughout the reactor. The greatest advantage of CFD is to reduce significantly the time needed for the design of the entire system. By having a good handle on fluid dynamic conditions, CFD allows to properly define the inlet and outlet manifolds to ensure uniform flow and residence time distribution in order to achieve a conversion among all microchannels that are as identical as possible (Tonomura, 2006). However, since the purpose of this work is to determine an experimental plan that will allow identifying representative reaction scheme and reaction kinetic rate expression, simulations were performed for only one microchannel and it is assumed that all microchannels are subjected to the identical conditions.

6.4. Reaction kinetics

The production of hydrogen by the catalytic reforming of ethanol has attracted significant interest recently and various kinetic models were proposed to represent the reaction scheme. Three kinetic models were selected in this study to determine the initial ranges of variation of the input variables for the optimization of two selected objective functions. The first model was proposed by Akande et al. (2006) and consists of a single kinetic equation to account for the

reforming of ethanol on 15% Ni/Al₂O₃ catalyst (Equation 1). These authors use crude ethanol (12 volume % in liquid stream) feed and they proposed the power law model of Equation 2.



$$-r_{\text{EtOH}} = k_0 e^{-E/RT} C_{\text{EtOH}}^n \quad (2)$$

The parameters of the kinetic rate expression are presented in Table 1. In their paper, both the ethanol molar flow rate and molar concentration were used in the rate expression (Eq. 2). In this analysis, it was assumed that using the molar concentration was the correct way to use this equation.

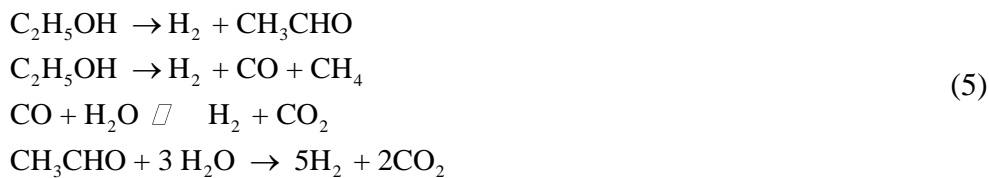
The second model, proposed by (2008) Mas et al. (2008), consists of two parallel reactions. It was obtained by amalgamating a system of 6 reactions into two parallel reactions. The catalyst was also Ni/Al₂O₃.



The rate expressions are given in Equation 4 and the parameters of the kinetic rate expression are given in Table 1.

$$\begin{aligned} -r_{\text{EtOH}, 1} &= k_{01} e^{-\frac{E_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right]} P_{\text{EtOH}}^n \\ -r_{\text{EtOH}, 2} &= k_{02} e^{-\frac{E_2}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right]} P_{\text{EtOH}}^m \end{aligned} \quad (4)$$

In the third kinetic model, Uriz et al. (2011) proposed the following reaction scheme consisting of 4 parallel-series reactions. The ethanol reforming is performed on Co₃O₄-ZnO catalyst.



The rate expressions are given in Equation 6 and the parameters of the kinetic rate expressions are given in Table 1 (Uriz et al., 2011).

$$\begin{aligned}
-r_{\text{EtOH},1} = -r_1 &= k_{01} e^{-\frac{E_1}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} p_{\text{EtOH}} \\
-r_{\text{EtOH},2} = -r_2 &= k_{02} e^{-\frac{E_2}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} p_{\text{EtOH}} \\
-r_{\text{CO},3} = -r_3 &= k_{03} e^{-\frac{E_3}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right) \\
-r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = -r_4 &= k_{04} e^{-\frac{E_4}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{773} \right]} p_{\text{CH}_3\text{CHO}} p_{\text{H}_2\text{O}}^3 \\
K_{\text{WGS}} &= e^{\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33 \right)}
\end{aligned} \tag{6}$$

Table 1. Kinetic parameters and ranges of operating variables.

Parameter	Value	T [K]	Catalyst	Water/ethanol molar ratio
Model 1: Akande et al. (2006)				
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	4.41	593 - 793	15% Ni/Al ₂ O ₃	20
n	0.43			
k ₀ (kmol ^{0.57} (m ³) ^{0.43} kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	3.123x10 ⁻²			
Model 2: Mas et al. (2008)				
k ₀₁ (mol min ⁻¹ mg ⁻¹ atm ⁻ⁿ)	5.74x10 ⁻⁴	823 - 923	Ni/Al ₂ O ₃	3.5 -10
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	207			
k ₀₂ (mol min ⁻¹ mg ⁻¹ atm ^{-m})	1.88x10 ⁻⁴			
E ₂ (kJ mol ⁻¹)	144			
m	0.8			
n	0.75			
Model 3: Uriz et al. (2011)				
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	70	673 - 773	Co ₃ O ₄ -ZnO	3 -13
E ₂ (kJ mol ⁻¹)	130			
E ₃ (kJ mol ⁻¹)	70			
E ₄ (kJ mol ⁻¹)	98			
k ₀₁ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar)	0.1675			
k ₀₂ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar)	0.01596			
k ₀₃ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar ²)	0.1516			
k ₀₄ (mol g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹ bar ⁴)	1.596			

6.5. Pareto domain and optimal operating conditions

6.5.1. Pareto domain

Using each kinetic model, it is possible to simulate the concentration profiles of each chemical species along the length of the microreactor channels for a set of input conditions. For the present investigation, it was decided to optimize simultaneously the ethanol conversion and the hydrogen productivity (Equation 7) using three decision variables. A schematic view of the

optimization problem is presented in Figure 2. The three decision variables are the inlet ethanol mass fraction, the reactor temperature and the inlet gas volumetric flow rate per microchannel. As the dimensions of microchannels are very small and the thermal conductivity of the microreactor body is high, an isothermal reactor is considered. All inlet and outlet flow rates of the reactor are defined for comparison purposes at 273 K assuming that the entire mixture is in a gaseous phase.

$$\%Conversion = \frac{n_{in} - n_{out}}{n_{in}} \times 100$$

$$Productivity = \frac{n_{H_2} RT}{P} \quad (7)$$

$$T = 273 [K]; P = 1 [atm]; n = [mol.s^{-1}]$$

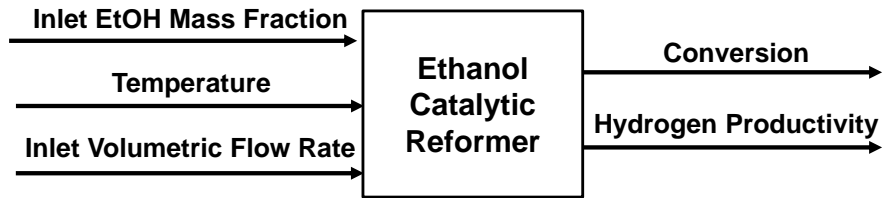


Figure 2. Schematic representation of the multi-objective optimization problem.

Since the aim of this investigation is to eventually plan a set of experiments to determine the kinetics of reaction prevailing inside the microchannel reactor built in our laboratory, it is important to perform the experimental design as close as possible to the expected optimal operating point. The kinetic models will be used as a guide to determine the potential optimal area of operation where the experimental design should be performed. Instead of converting the multi-objective problem into a single-objective optimization using techniques like weighted least-squares, recent trends suggest maintaining the integrity and dimensionality of the optimization problem to determine the Pareto domain given a set of decision variables and objective functions. Multi-objective or multi-criteria optimization is the process of simultaneously optimizing numerous, most often conflicting, objective functions subject to a set of constraints whereby trade-offs between these conflicting objectives are found.

In the presence of conflicting objectives, it is not possible to identify a unique solution that simultaneously optimizes all objectives. Instead, a series of non-dominated solutions, known

as Pareto-optimal, are determined. For a solution y_1 to dominate a solution y_2 , the following two conditions must be satisfied (Deb, 2001): (1) none of the objectives for y_1 are worse than the corresponding objectives for y_2 , and (2) at least one objective criterion for y_1 is better than the corresponding objective criterion for y_2 . In engineering problems, an analytical solution that could be used to circumscribe the Pareto domain rarely exists and one has to use a large number of solutions for its approximation. The determination of the Pareto domain allows reducing the feasible domain of operation to an optimal domain of operation.

In this investigation, a Pareto domain was obtained for each of the three kinetic models using the Objective-Based Gradient Algorithm (OBGA), a multi-optimization hybrid genetic algorithm (Vandervoort et al., 2011). The OBGA is different than the other gradient methods where the gradient is calculated by considering changes made in the output space. Since in the output (objective criteria) space, the general direction in which the solutions should be moved is known, in OBGA the decisions regarding the amount and direction of movement of solutions are made in the output space. This algorithm has been shown to provide Pareto domain that are closer to the true Pareto domain.

6.5.2. Raking of Pareto domain with Net Flow method

The Pareto domain per se provides very valuable information to the decision maker or expert because it represents the set of optimal compromised solutions. For a two-objective function, it is relatively easy for the decision maker to select graphically the solution that best satisfies his preferences. However, for problems with three or more objective functions, it is useful to use a method to rank all solutions approximating the Pareto domain to determine, based on the preferences of an expert, the optimal zone of operation. To achieve this classification, the Net Flow method (NFM) was used in this investigation in the case where three objective functions were defined. In NFM, a pairwise comparison of all solutions contained in the Pareto domain is performed and the differences between each respective objective are assessed using preferences of an expert. These preferences are expressed in terms of the relative weight of each objective function and three thresholds: indifference, preference and veto. A complete description of the NFM and its application to chemical engineering problems are presented in Thibault (2009).

6.6. Results and discussion

The objective of the present investigation is to use prior information as a guide for performing an experimental design to assess the performance of the microchannel reactor and to determine kinetics of reaction for ethanol reforming. The different ethanol reforming kinetic models were tested under the same conditions to determine the respective optimal zone for a two-objective optimization and to decide which kinetic model appears to be more reliable to extend the study to a three-objective optimization. With the results obtained with the three-objective optimization with the selected model, an experimental design to enclose the optimal zone is proposed.

6.6.1. Two-objective Pareto domain

For each of the three kinetic models, the two-objective Pareto domain as defined in Figure 2 was circumscribed using the Objective-Based Gradient Algorithm. The Pareto domains of Figure 3 represent for each kinetic model the compromise that exists between hydrogen productivity and conversion for maximum reaction temperatures of 800 and 925 K, respectively for Figures 3(a) and 3(b). The initial ranges of decision variables were (1) inlet ethanol mass fraction $\in [0.10-0.40]$, (2) the reaction temperature $\in [500-800 \text{ K}]$ for Figure 3(a) and $[500-925 \text{ K}]$ for Figure 3(b), and (3) the inlet volumetric gas flow rate per microchannel $\in [10^{-8}-10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}]$. As expected, the Pareto domains were obtained with most of the non-dominated points associated to the maximum inlet ethanol concentration and maximum reaction temperature (800 and 925 K). Under the allowed range of operating conditions, only the inlet volumetric gas flow rate per microchannel dictates the conversion and hydrogen productivity. Figure 4 presents the Pareto-optimal relationship between the variation of the inlet volumetric gas flow rate per microchannel and the conversion corresponding to the Pareto domains of Figure 3. At lower inlet volumetric flow rate, the residence time inside the reactor is higher and, as a result, a higher conversion is achieved whereas the productivity is low. At a higher flow rate, despite the lower conversion, a larger amount of hydrogen is produced. The Pareto domains of Figure 3 clearly show the compromise that exists between hydrogen productivity and ethanol conversion.

The numerous solutions used to define the Pareto domains of Figure 3 were obtained by solving the steady-state species mass balances, using Visual Basic for Applications (VBA) in Excel, considering a single channel as a packed bed reactor containing the same quantity of catalyst that is in reality covering a thin layer of microchannel surface. The concentration profiles of each chemical species along the channel were obtained assuming a plug flow reactor represented by 1000 continuous stirred tank reactors in series. To validate this assumption, the steady-state species mass balance equations were solved using ANSYS CFX for the three-dimensional geometry with the reactions occurring at the surface of the microchannels (Uriz et al. 2011; Arzamendi *et al.*, 2009). One simulation run, using a mesh of approximately 1 million finite volumes, required approximately 8 minutes of computation time. Because the catalyst is located in a thin layer covering the surface of the channel where the reactions take place, a concentration profile develops across the channel. For each kinetic model, three points were calculated using CFD and are plotted on the two plots of Figure 3. These results clearly show that, because of the small size of the channel, the assumption made for obtaining the Pareto domains is valid and can be used with confidence. The greater deviation was observed for the higher production rate where the rate of diffusion to and from the catalyst surface becomes non negligible.

The model of Akande et al. (2006) is the simplest model with one rate equation only including the molar concentration of ethanol. The concentration of water is not included since experiments performed by these authors were made with a relatively large excess of water. The rate of reaction is relatively independent of temperature given the very small activation energy (Table 1). Indeed, very little difference between the Pareto domains obtained at 800 and 925 K is observed. The model of Mas et al. (2008) has two parallel reactions to account for the conversion of ethanol and also does not include the partial pressure of water in the rate equation. The rate equation is a very strong function of temperature as observed in Figure 3. Given that the lower range of the water/ethanol molar ratio in their experiments (Table 1) approaches the stoichiometric ratio, the partial pressure of water should probably have been included. The more recent model proposed by Uriz et al. (2011) is a more complete reaction scheme and has been obtained over a wide range of water/ethanol molar ratio. However, a different catalyst than the first two studies was used and the range of temperature under which kinetic data were obtained was lower.

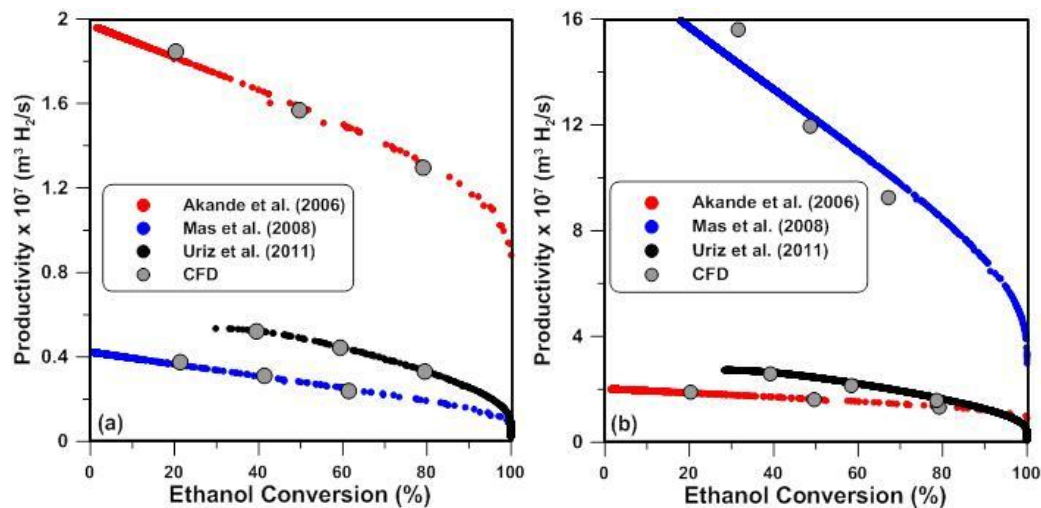


Figure 3. Pareto domain for the two-objective optimization problem for two maximum reaction temperatures: (a) 800 K and (b) 925 K.

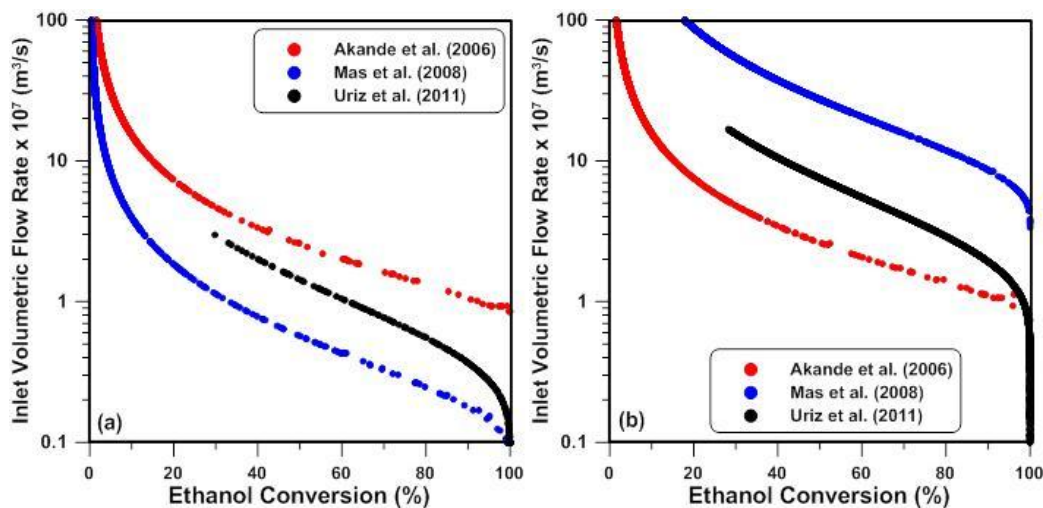


Figure 4. Inlet volumetric flow rate defined at 273 K as a function of the percentage conversion for a maximum reaction temperature of (a) 800 K and (b) 925 K.

6.6.2. Three-objective Pareto domain

Among three kinetic models, the model proposed by Akande et al. (2006) does not account for temperature variation whereas the model of Mas et al. (2008) appears to be too sensitive to temperature. The reaction scheme for the model proposed by Uriz et al. (2011) is more complete and kinetic data seem more coherent. It was therefore chosen to extend the study to a three-objective optimization. In addition to the ethanol conversion and the hydrogen

productivity, the hydrogen selectivity was added as a third objective whereas the same three decision variables were used.

The three-objective Pareto domain for a maximum temperature of 925 K is presented in Figure 5 as two plots of two-objective projections. Figure 5 clearly shows the compromises between the ethanol conversion and the other two objective functions to maintain optimality. All the solutions inside the Pareto domain were then ranked using the Net Flow Method (NFM) using the relative weight and the three threshold values of each objective given in Table 2. From all the Pareto-optimal solutions defining the Pareto domain, the best 10% of the solutions using the preferences of the expert expressed with the NFM parameters of Table 2 are ethanol conversion, hydrogen productivity and hydrogen selectivity in the vicinity of 85-95%, $0.8\text{-}1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ and 3-4 mol H_2/mol ethanol converted, respectively. The associated decision variables are plotted in Figure 6. To achieve the optimal zone of operation (best 10%), an inlet ethanol mass fraction in the range of 0.3-0.5 should be used whereas the temperature should be at its maximum value and the inlet volumetric flow rate should be approximately $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Table 2. NFM parameters to rank the three-objective Pareto domain.

Objective	Relative Weight	Thresholds		
		Indifference	Preference	Veto
Ethanol conversion	0.25	4.0	10	20
H_2 productivity ($\times 10^7$)	0.50	0.2	0.4	0.8
H_2 selectivity	0.25	0.5	1.0	2.0

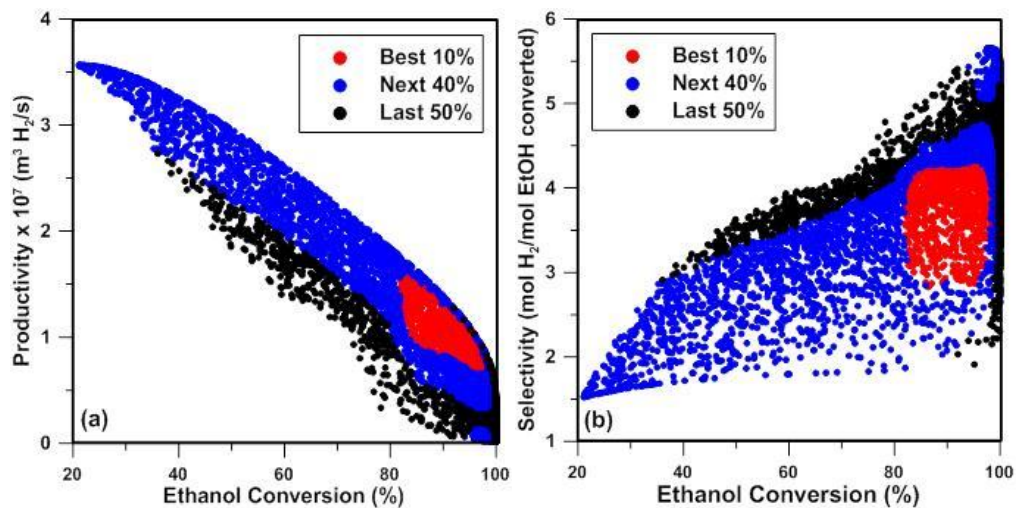


Figure 5. Pareto domain for the three-objective optimization problem for a maximum temperature of 925 K: (a) Hydrogen productivity versus ethanol conversion and (b) Hydrogen selectivity versus ethanol conversion.

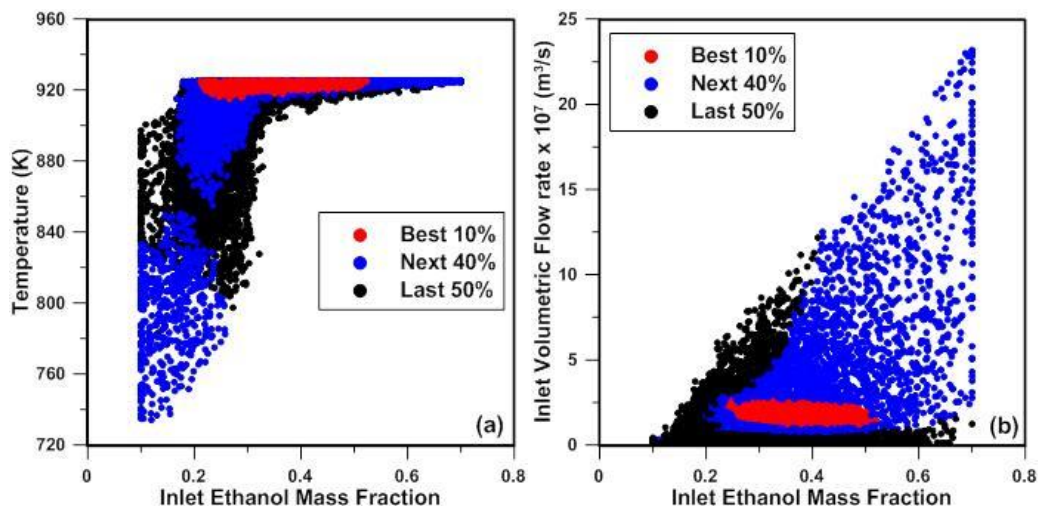


Figure 6. Plot of the decision variables: (a) the reaction temperature versus the inlet ethanol mass fraction and (b) the inlet volumetric flow rate defined at 273 K versus the inlet ethanol mass fraction.

6.6.3. Suggested experimental design

To determine under which conditions the reactor will operate under optimal conditions, it is paramount to have a kinetic model that represents as much as possible the parallel reactions for a sufficiently wide range of temperatures for a specific catalyst. It is only with this information that it is possible to predict and extrapolate with confidence the reactions for the design of an industrial system.

Based on the results of this investigation, the suggested experimental design ranges are [700-925] K for the temperature, [0.3-0.5] for the ethanol mass fraction and $[1-3] \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ for the inlet volumetric flow rate.

6.7. Conclusion

Even though the three kinetic models propose different reaction scheme and were obtained under different conditions, the information obtained in this investigation is still very useful as a guide to design an experimental plan to obtain the kinetics of the proposed system. In this investigation, the third model was used because it was more comprehensive and detailed as it considers many parallel reactions.

The determination of the Pareto domain allows to determine the optimal experimental conditions for a specific kinetic scheme and operating conditions and to guide in the selection of an experimental design based on three decision variables. From the range of Pareto-optimal solutions obtained with the three models, the third model was considered most reliable and an optimal operating region with the addition of a third objective function was found. Finally, the experimental design points were chosen to ensure a sufficient range of operating conditions to properly identify the reaction kinetics and to ensure the expected optimal region within the search domain is enclosed.

6.8. Conclusões

Neste Capítulo foi visto que os três modelos cinéticos, obtidos sob diferentes condições, foram muito úteis para guiar uma faixa para planejamento experimental. Nesta investigação, o terceiro modelo foi o mais explorado devido ao fato de ser mais abrangente e detalhado, pois considera várias reações paralelas.

Além disso, a determinação do domínio de Pareto permitiu determinar as condições experimentais ótimas para orientar a escolha de uma faixa de operação para o planejamento experimental com base em três variáveis de decisão. Entre a gama de soluções obtidas no domínio de Pareto dos três modelos cinéticos, o terceiro modelo foi considerado mais confiável e assim foi adicionado uma terceira função objetivo. Por fim, os pontos do planejamento experimental foram sugeridos para assegurar uma boa faixa de condições de operação do microrreator para uma futura identificação da cinética de reação da reforma a vapor do etanol.

Importante ressaltar que a faixa de operação sugerida foi resultante dos modelos cinéticos encontrados, que como visto, pode variar de modelo a modelo dependendo do tipo de catalisador utilizado. Assim, é necessário que sejam desenvolvidos e estudados novos modelos cinéticos que considerem tanto quanto possível o maior número de reações paralelas pois, somente com este tipo de informação é que será possível prever e extrapolar dados para um projeto de escala industrial.

7. Estudo da reforma a vapor do etanol

Neste Capítulo serão descritos os equipamentos, métodos e procedimentos experimentais empregados para cobrir a realização dos ensaios catalíticos do microrreator proposto sob diferentes condições de temperatura e fluxo de alimentação. Além disso, os métodos de preparação do catalisador, as técnicas de caracterização, a configuração do reator e do aparato experimental serão apresentados.

7.1. Introdução

A reação de reforma a vapor do etanol é uma reação endotérmica de alto rendimento de hidrogênio. No entanto, para que este propósito seja atingido, vários fatores devem ser considerados na elaboração do projeto. Entre eles a seleção dos catalisadores e das condições operacionais do reator que podem levar a diferentes rotas de reação, muitas delas nem sempre desejadas (Haryanto *et al.*, 2005; Vaidya e Rodrigues, 2006; De Lima *et al.*, 2008).

De acordo com Renken e Kiwi-Minsker (2010), o processamento catalítico de materiais é uma chave estratégica a ser considerada tanto para economia quanto para ecologia, permitindo que os produtos sejam obtidos com máxima eficiência. Entretanto, para explorar todo potencial de atividade do catalisador, devem ser minimizadas qualquer resistência na transferência de calor e massa, pois o desempenho do reator depende da uniformidade das condições de reação. Assim, estes autores indicam que para se atingir todos os benefícios do processo catalítico, primeiro é necessário um design adequado, para assegurar uma boa distribuição dos reagentes e produtos e em segundo, escolher um catalisador que seja eficiente e seletivo e que minimize a produção de subprodutos indesejáveis.

Portanto, considerando os aspectos mencionados, o microrreator parece ser uma solução viável, pois supera alguns inconvenientes que normalmente são encontrados em reatores convencionais de leito fixo tais como a formação de caminhos preferenciais, a formação de *hot spots*, no caso de reações exotérmicas, e elevada queda de pressão. Assim sendo, o objetivo deste Capítulo é descrever os ensaios experimentais do microrreator projetado e verificar a produtividade de hidrogênio e as principais reações que ocorrem sobre os dois catalisadores. Para

isso serão avaliadas quatro variáveis de reposta: as frações molares dos produtos da fase gasosa, a conversão do etanol, o rendimento e a produtividade do hidrogênio.

7.2. Metodologia

7.2.1. Preparação da superfície catalítica dos microcanais

Previamente à reação catalítica de reforma a vapor do etanol, algumas etapas de preparação dos microcanais foram desenvolvidas a fim de se garantir uma boa fixação do material catalítico. Primeiro foi realizado um tratamento térmico nas placas para melhorar a aderência do material suporte sobre a superfície dos microcanais. Em seguida o material suporte foi depositado nas superfícies e a fase ativa do catalisador impregnada. As etapas são descritas a seguir:

- Tratamento térmico das placas

As placas foram submetidas ao tratamento térmico por 4 horas em uma mufla com temperatura ajustada a 800°C na presença de oxigênio. Nesta etapa, uma camada de óxido é criada sobre a superfície dos microcanais para melhorar a aderência e fixação do material suporte.

- Deposição de suporte com o método *Washcoating*

Zapf *et al.* (2003) sugeriu um método bastante simples para o recobrimento e impregnação de material catalítico em microcanais. O procedimento consistiu na preparação de uma suspensão contendo γ -alumina, água deionizada, aglutinante polivinil álcool (PVA) e ácido acético. Primeiramente, o aglutinante foi dissolvido em água e a suspensão agitada sob temperatura de 60°C e deixada em repouso por 12 h para remoção de bolhas. Em seguida, a alumina e o ácido acético foram adicionados e agitados por mais 12 h para posterior deposição.

Neste trabalho, o método de deposição sugerido por Zapf *et al.* (2003) foi adaptado estendendo a escolha do material de suspensão a nanopartículas de γ -Al₂O₃ e CeO₂ (Nanum Nanotecnologia) seguido da impregnação de Ni metálico, resultando na composição Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂. A escolha destes dois materiais foi realizada devido à influência desta estrutura de

suporte sobre a atividade catalítica e as quantidades de ambos os materiais ajustadas em cada solução para se obter uma espessura de recobrimento em torno de 50 μm . A Tabela 11 apresenta a composição das suspensões utilizadas para o recobrimento dos microcanais.

Tabela 11. Composição das suspensões de recobrimento das placas.

Material suporte	Massa total [g]	% PVA	PVA [g]	H ₂ O [g]	% Sup.	Massa de Sup. [g]
Al ₂ O ₃	30	6,0%	1,80	27,00	4,0%	1,200
CeO ₂	30	8,0%	2,40	24,60	10,0%	3,000

Todas as etapas aplicadas para a realização dos recobrimentos são descritas na Figura 40. Primeiro as placas foram limpas e tratadas termicamente, em seguida foram posicionadas sobre uma máscara, contendo um espaço com as mesmas dimensões das placas (Figura 41). Posteriormente, os microcanais foram preenchidos com a suspensão desejada e o excesso foi removido com uma lâmina de raspagem. Após o recobrimento as placas foram secas em temperatura ambiente 25°C por 2 h e calcinadas durante 4 h a 600°C em mufla. Depois desta etapa, as placas foram reposicionadas sobre a máscara, para impregnação da fase ativa do catalisador (Ni) através de uma solução com o precursor metálico e, em seguida, foi aplicado a calcinação e redução dos catalisadores.

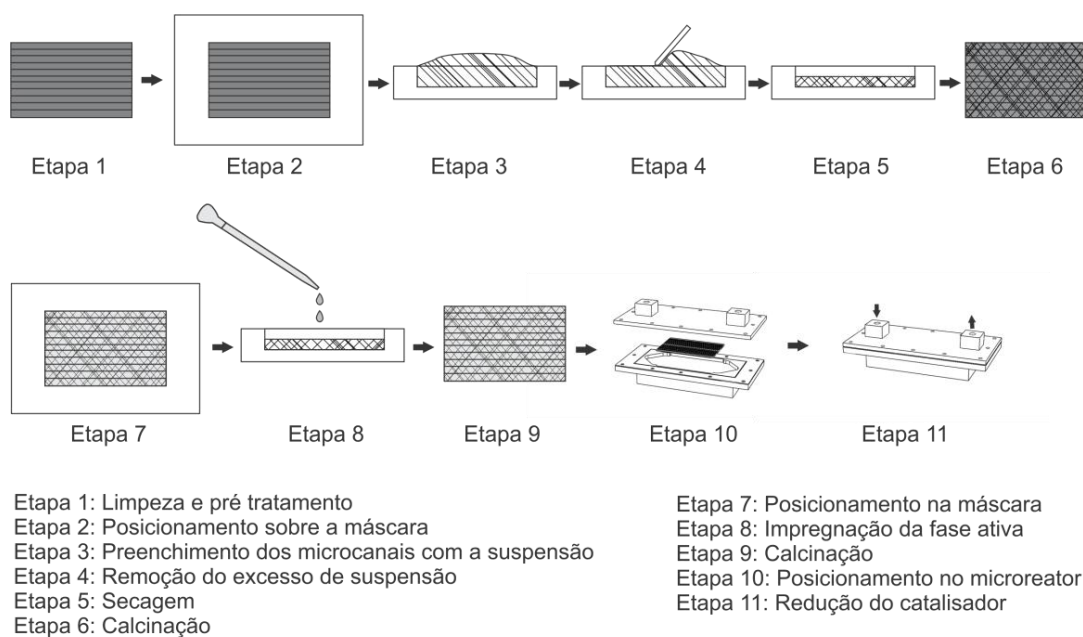


Figura 40. Esquema para deposição do catalisador nos microcanais. Adaptado de Hessel *et al* (2005)

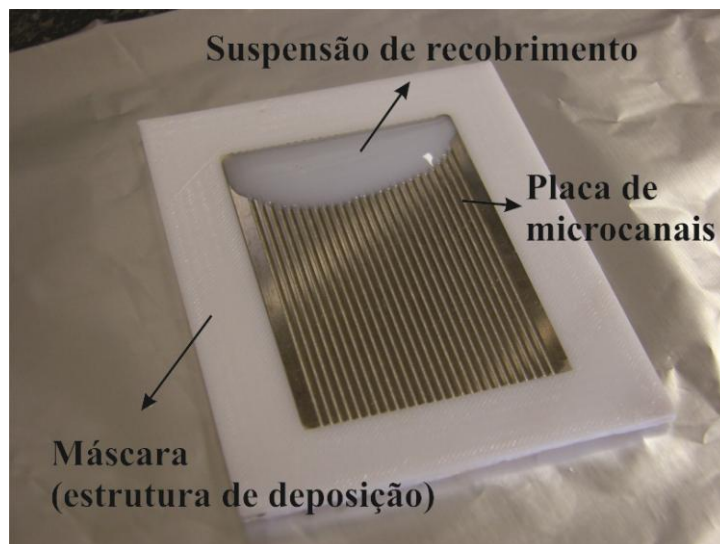


Figura 41. Estrutura de deposição da suspensão.

- Impregnação da fase ativa do catalisador

Para a fase de impregnação, foram utilizadas soluções preparadas com o precursor metálico nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ contendo 15% em massa em relação ao suporte em água deionizada. Em seguida as placas foram impregnadas com as soluções e novamente calcinadas durante 3h a 600°C . A temperatura de calcinação foi mantida no mesmo valor da máxima operação do microrreator a fim de se garantir a porosidade tão alta quanto possível, pois a altas temperaturas há uma tendência na diminuição da área superficial do componente ativo devido à sinterização das partículas. Depois deste processo, as placas revestidas com os catalisadores foram colocadas e fechadas dentro do compartimento de microrreação. Antes do início dos testes catalíticos foi feita uma redução com mistura 5% H_2/N_2 por 2h a 350°C a 100 mL/min seguida de uma purga por 1h a 400°C a 100 mL/min para remoção de hidrogênio remanescente na superfície do catalisador e do sistema microrreacional. Importante ressaltar que todas as placas foram recobertas e impregnadas ao mesmo tempo.

7.2.2. Análise dos catalisadores

A caracterização de catalisadores permite estudar as superfícies em níveis microscópicos com o objetivo de compreender o comportamento catalítico. A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas neste trabalho:

1. Adsorção Química e Adsorção Física

Esta técnica possibilita a determinação da área superficial, da distribuição, do tamanho e do volume de micro-poros. As medidas de área superficial e tamanho de poros são baseadas na fisiossorção, ou seja, na adsorção e dessorção de gás (N_2) na superfície e nos poros da amostra sólida. Neste trabalho o equipamento Micromeritics ASAP 2010 foi utilizado nas análises, sendo que as amostras foram aquecidas até 300°C para remoção de gases adsorvidos nas condições atmosféricas e em seguida foram injetadas pequenas quantidades de N_2 . O volume de gás adsorvido foi obtido pela diferença entre o volume adicionado e o volume requerido para preencher o espaço sob pressão de equilíbrio.

2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura convencional é utilizado especialmente para análise morfológica e química elementar de sólidos, onde é realizado uma microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos.

Neste trabalho foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura com detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) modelo Leo 440 i. Para obtenção das imagens, foi aplicado uma tensão de aceleração de 20 kV e corrente do feixe igual a 250 pA para visualização das imagens e 600 pA para medida de EDX.

7.2.3. Análise dos gases e líquidos

A composição na entrada e saída do microrreator foram medidas utilizando técnicas analíticas de cromatografia gasosa (CG). Este é um método de separação física de misturas considerando uma fase estacionária e outra móvel, neste caso um gás. A separação ocorre pelo arraste e interação física entre os componentes da mistura gasosa e a fase ativa da coluna, que pode ser de leito empacotado ou capilar.

Para análise da composição da fase gasosa foi utilizado o CG Agilent 7890A equipado com dois detectores, um FID (*Flame Ionization Detection*) e um TCD (*Thermal Conductive Detector*), duas colunas, uma tipo HPlot e outra Molsiever e três válvulas de controle, uma do sistema de injeção, e duas para controle de fluxo nas colunas. O tempo de análise da mistura dos

componentes é em função da composição gasosa, sendo que para a identificação dos gases H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} o total foi de 16 min. Primeiramente, os gases provenientes do microrreator passaram por um *trap*, para coleta dos produtos condensáveis, e em seguida os gases remanescentes foram coletados e armazenados em Bags (SKF), específicos para este tipo de gás, para a análise cromatográfica.

A composição líquida foi analisada em um CG Agilent 7890A, equipado apenas com um detector FID e uma coluna capilar de polietilenoglicol, resultando em um tempo total de 15 min.

7.2.3.1. Método de calibração

Para a quantificação dos produtos foi necessária a elaboração de um método adequado contendo uma curva de calibração para cada um dos produtos analisados. Para os gases foram utilizados três diferentes composições gasosas, como mostra a Tabela 12, e para a quantificação e obtenção da curva de conversão do etanol utilizou-se padrões de concentração conhecidas, de acordo com a Tabela 13. Cada uma destas composições foi injetada em triplicata para verificação da reprodutibilidade.

Tabela 12. Composição dos padrões de concentração para quantificação dos componentes gasosos.

	%mol/mol							
	H_2	CO_2	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Mistura padrão 01	35%	15%	45%	4,5%	0%	0,5%	0%	0%
Mistura padrão 02	6%	51%	15%	11%	5%	3%	4%	5%
Mistura padrão 03	60%	5%	25%	3%	3%	0%	3%	1%

Tabela 13. Composição dos padrões de concentração para quantificação do etanol na fase líquida.

	Etanol C_2H_5OH [g/L]
Padrão 01	0,5
Padrão 02	10
Padrão 03	60
Padrão 04	140
Padrão 05	280

7.2.4. Configuração do aparato experimental

O sistema reacional projetado para avaliação da reação de reforma a vapor do etanol, representado no diagrama geral da Figura 42, consistiu em: (1) bomba HPLC para alimentação da mistura; (2) vaporizador; (3) microrreator; (4) *trap*; (5) *bags* para coleta dos gases; (6) instrumentos de análise; e (7) válvula para purga e medidor de fluxo. O aparato montado é apresentado na Figura 43.

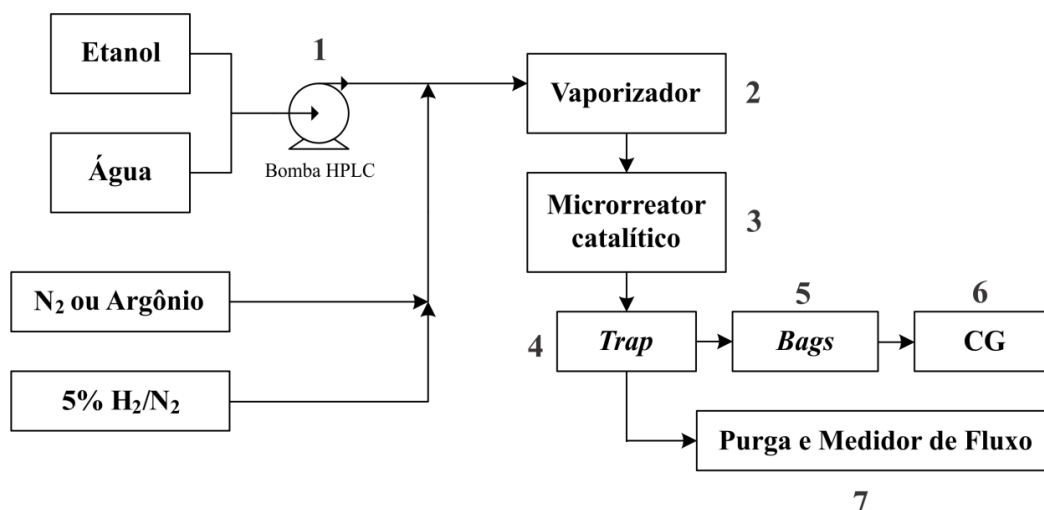


Figura 42. Diagrama geral do experimento.

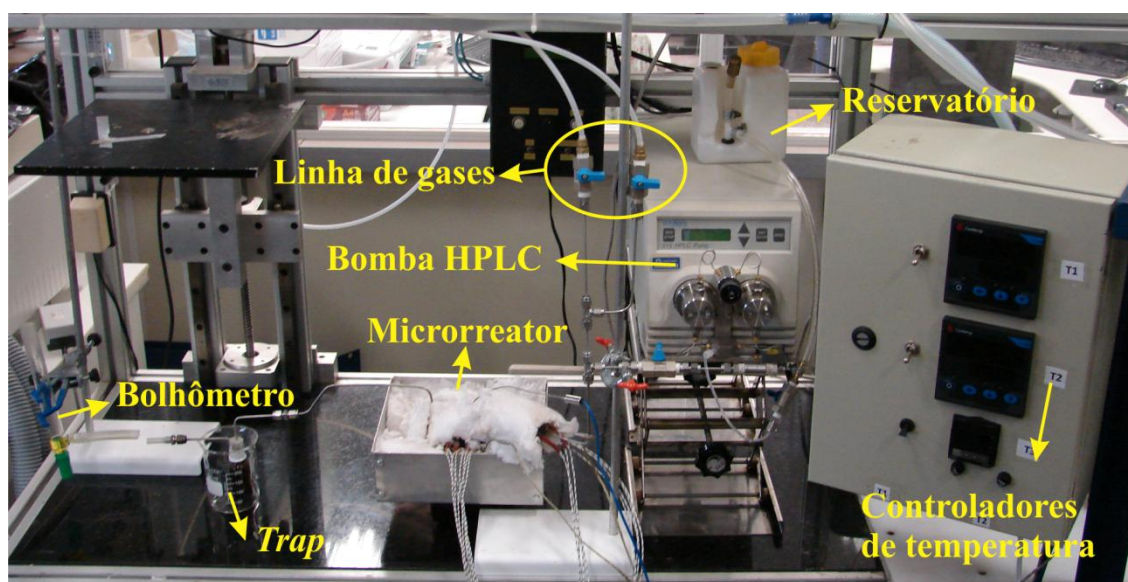


Figura 43. Aparato experimental.

O microrreator consiste em uma estrutura feita em aço inox 304 dividido em duas partes, uma com um espaço destinado para acomodação das placas e outra para fechamento e vedação, como mostra a Figura 44. A mistura reagente é bombeada para o vaporizador e o fluxo segue até a unidade catalítica. Seis cartuchos de aquecimento (dois de 300W e quatro de 200W) e dois controladores PID são utilizados para o controle da temperatura do microrreator. A temperatura é medida na estrutura próxima à região catalítica por dois termopares do tipo K. Uma junta fabricada em grafite flexível (Graflex) foi utilizada para selar e prevenir a perda de gases. A estrutura foi envolvida por uma camada de isolante térmico para reduzir a perda de energia para o ambiente.

Para purga e redução dos catalisadores, duas válvulas acopladas a dois medidores de fluxo permitiram o controle da vazão do Argônio e da mistura 5% H_2/N_2 . Na saída do reator os produtos condensáveis foram coletados em um *trap* e a fase gasosa restante foi armazenada em *Bags* (SKC), específicos para esta finalidade, e em seguidas levados para análise cromatográfica. A vazão volumétrica dos gases na saída, após o *trap*, foi medida com o auxílio de um bolhômetro.

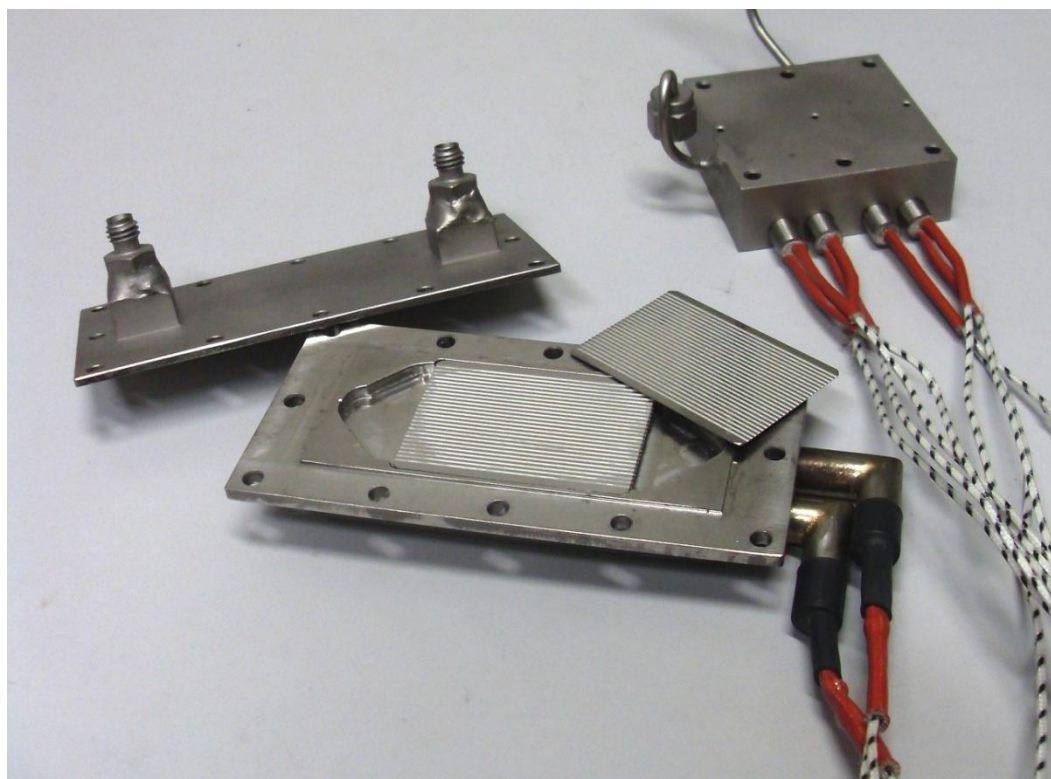


Figura 44. Microrreator projetado.

7.3. Resultados

7.3.1. Caracterização e morfologia da superfície dos microcanais

O resultado da análise de determinação da área específica e do volume de poros dos catalisadores, utilizados para a reação de reforma a vapor do etanol, são apresentados na Tabela 14. Como se pode observar, os materiais puros, tanto o óxido de alumínio quanto o óxido de cério, apresentaram uma elevada área superficial, entretanto, após a deposição do níquel metálico as áreas BET dos três materiais tiveram uma redução, que para o CeO_2 foi muito maior comparada com o Al_2O_3 , de aproximadamente 164 para 23 m^2/g . Esta redução na área superficial e também no volume de poros pode ser atribuída a dois fatores: O primeiro deles está relacionado com a impregnação do níquel sobre o material de suporte e a posterior calcinação que diminui a área superficial e o volume de poros devido à fixação do Ni metálico sobre estas estruturas, procedimento este realizado para remover os nitratos e manter somente o metal no catalisador. O segundo fator está relacionado com o método de análise propriamente dito. Como neste método não foi possível realizar as medidas diretamente nas placas contendo o catalisador, as medidas foram realizadas em um material na forma de pó preparado sob as mesmas condições de deposição nas placas. Embora este fato represente uma aproximação nas medidas realizadas, eles comprovam a diminuição da área superficial devido ao processo de calcinação.

Tabela 14. Área BET e volume de poros dos catalisadores utilizados para reação de reforma a vapor do etanol.

Catalisador	Área BET [m^2/g]	Volume de poros [cm^3/g]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	242,75	0,756
Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200,49	0,472
CeO_2	164,32	0,157
Ni/ CeO_2	23,37	0,059

Vale ressaltar que devido à novidade de aplicação, o equipamento dedicado à caracterização destas áreas e volumes não está adaptado para este tipo de procedimento diretamente nas placas de microcanais, sendo, portanto, necessário encontrar uma forma adequada para uma determinação mais precisa destes valores sobre estas estruturas, já que se espera uma diminuição da área, em comparação com a forma aplicada, devido ao agregamento das partículas na superfície.

Para a realização da análise sobre a morfologia da superfície dos microcanais, as placas foram submetidas a uma avaliação em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em duas etapas: antes e após a deposição do catalisador.

As imagens da Figura 45 mostram a superfície de uma placa sem a deposição dos catalisadores, mas tratadas termicamente. Como se pode observar, a superfície é bastante regular, em comparação com a superfície obtida pelo processo de DMLS, apresentando estruturas em um formato quase hexagonal parecidos com uma colmeia, que são facilmente identificadas nas imagens (b) e (d) com maior magnitude de ampliação. Estas estruturas podem ser atribuídas ao processo de corrosão química realizados para obtenção dos microcanais.

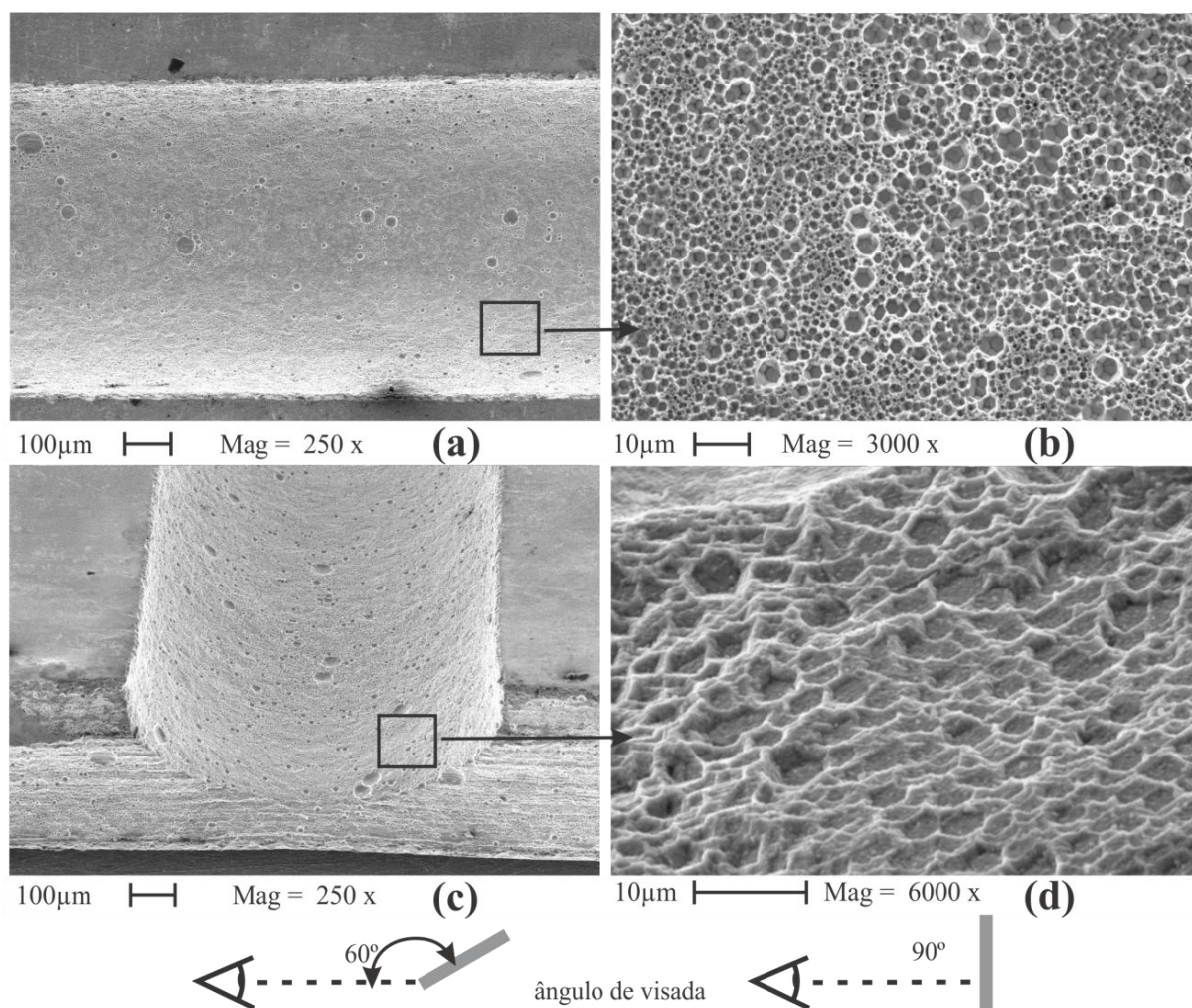


Figura 45. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos microcanais sem a presença de catalisadores. As imagens (a) e (b) representam um microcanal visto em um ângulo de visada de 90°; (c) e (d) com ângulo de 60°. Nas imagens (a) e (c) o microcanal é representado pela cor mais clara. Em (c) fica evidente o formato semielíptico do microcanal.

O espectro da análise elementar obtido por EDX, apresentado na Figura 46 mostra os picos dos elementos O, Fe, Ni, Si e Cr identificados na placa e a média da composição química é dado na Tabela 15. Os elementos ferro, cromo, níquel e silício foram encontrados, pois são elementos inerentes do aço inox 304. Já o oxigênio é devido à oxidação da estrutura após o tratamento térmico.

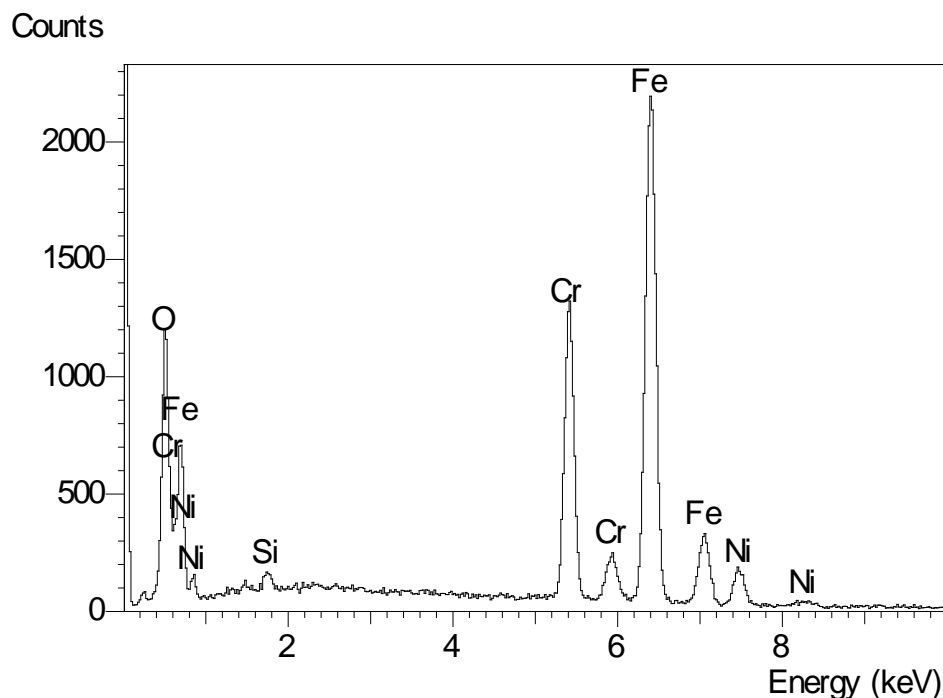


Figura 46. Espectro da análise elementar EDX da superfície dos microcanais sem a presença de catalisadores.

Tabela 15. Composição química da placa de microcanais tratada termicamente e sem catalisador determinado por EDX.

Elementos	%Ni	Si%	%O	% Cr	%Fe
	6,02	0,67	18,27	19,78	55,27

Após a deposição do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre as placas de microcanais, a morfologia da superfície revela que a deposição teve distribuição bastante homogênea e aparência porosa, como se pode notar na Figura 47. A imagem (a) representa uma visão geral dos microcanais vista de topo, onde a parte mais clara representa o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nas imagens com uma magnitude maior de ampliação (b) e (d), pode-se notar claramente a aparência porosa do catalisador também com uma espessura de camada depositada estimada em aproximadamente $50\mu\text{m}$.

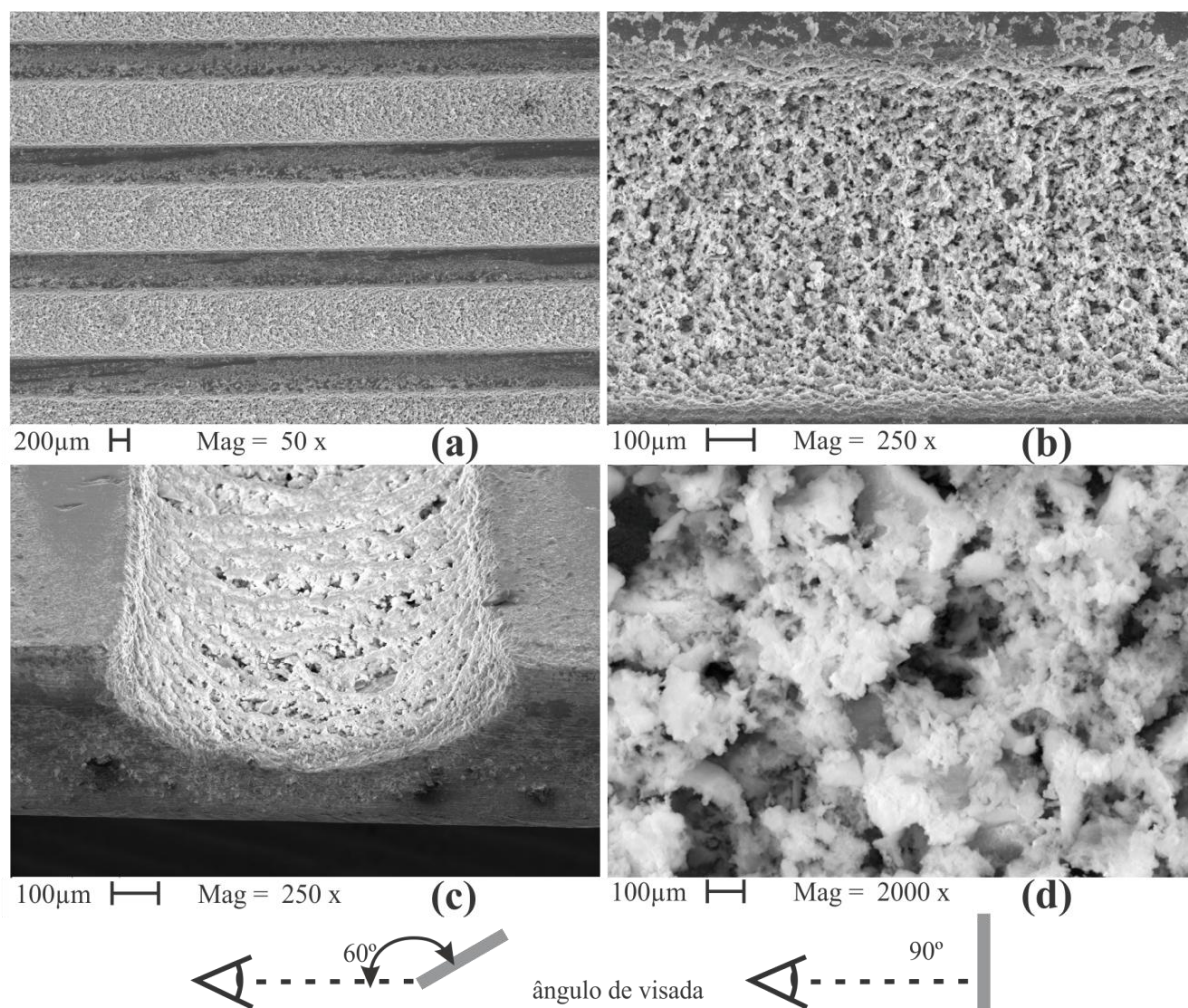


Figura 47. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ impregnado sobre os microcanais. As imagens (a), (b), e (d) representam a vista de topo das placas e (c) com ângulo de visada de 60° . A parte mais clara em (a), (b) e (c) representam o catalisador sobre a superfície dos microcanais.

O espectro da análise elementar EDX é apresentado na Figura 48 e a média da composição química da amostra na Tabela 16. Os principais elementos identificados nesta análise foram O, Ni, Al, Cr e Fe. O elemento oxigênio foi encontrado devido ao óxido de alumínio, enquanto o níquel representa a fase ativa do catalisador impregnado. O cromo e ferro identificados foram atribuídos à composição da liga metálica da placa de microcanais fabricada em aço Inox 304, como visto na análise das placas sem a presença de catalisador.

Como o método de análise elementar EDX é semiquantitativo, ou seja, mostra uma média da composição elementar da superfície a uma determinada profundidade, fica fácil compreender o motivo pelo qual o material da placa também foi identificado. A estimativa dessa profundidade

é difícil, pois depende da energia do feixe de elétrons e também das propriedades físicas de cada material. Apesar deste efeito, o método dá uma boa idéia sobre a composição da amostra.

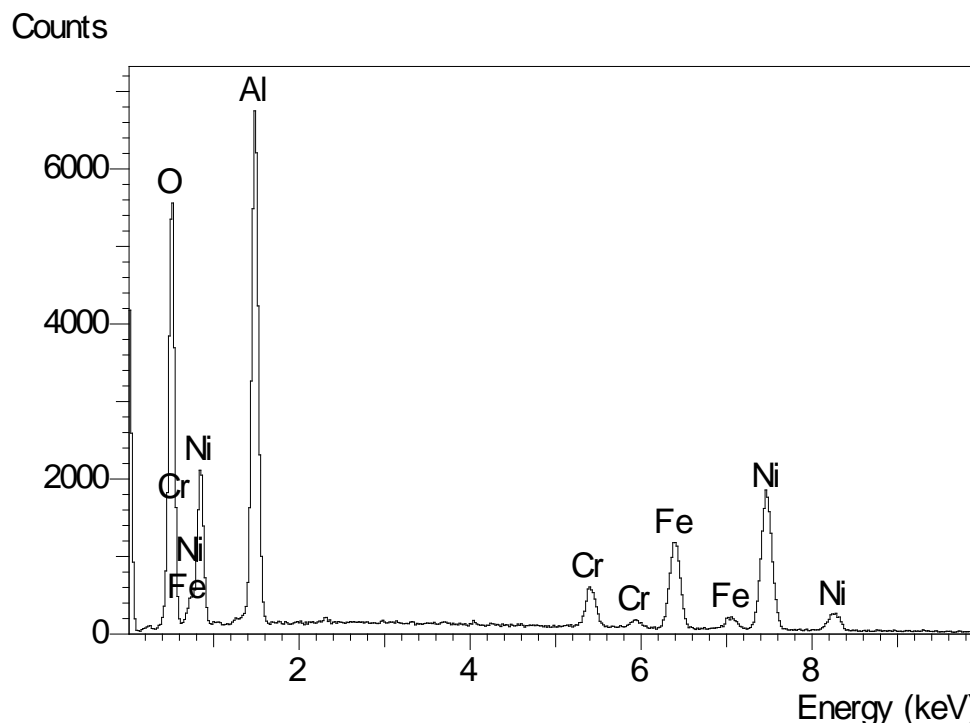


Figura 48. Espectro da análise elemental EDX do Ni/Al₂O₃ depositado sobre a superfície dos microcanais.

Tabela 16. Composição química do Ni/Al₂O₃ depositado nos microcanais determinado por EDX.

Catalisador	%Ni	%Al	%O	% Cr	%Fe
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	13,07	20,14	61,38	1,41	4,00

A Figura 49 mostra a morfologia da superfície dos microcanais para o catalisador Ni/CeO₂. Como pode ser observada, a distribuição do material embora não seja tão uniforme quanto a deposição realizada com Ni/Al₂O₃, ela ainda apresenta uma boa dispersão, entretanto com uma característica de agrupamento entre as partículas. A imagem (a) mostra uma visão geral dos microcanais vista de topo e nas imagens com maior ampliação (b) e (d) percebe-se nitidamente a tendência de aglomeração do material. A imagem (c), contudo, também mostra uma tendência das partículas a se depositarem mais ao fundo do microcanal comparando com a camada fixada sobre as paredes. A espessura da camada depositada na base do microcanal foi estimada em aproximadamente 30µm.

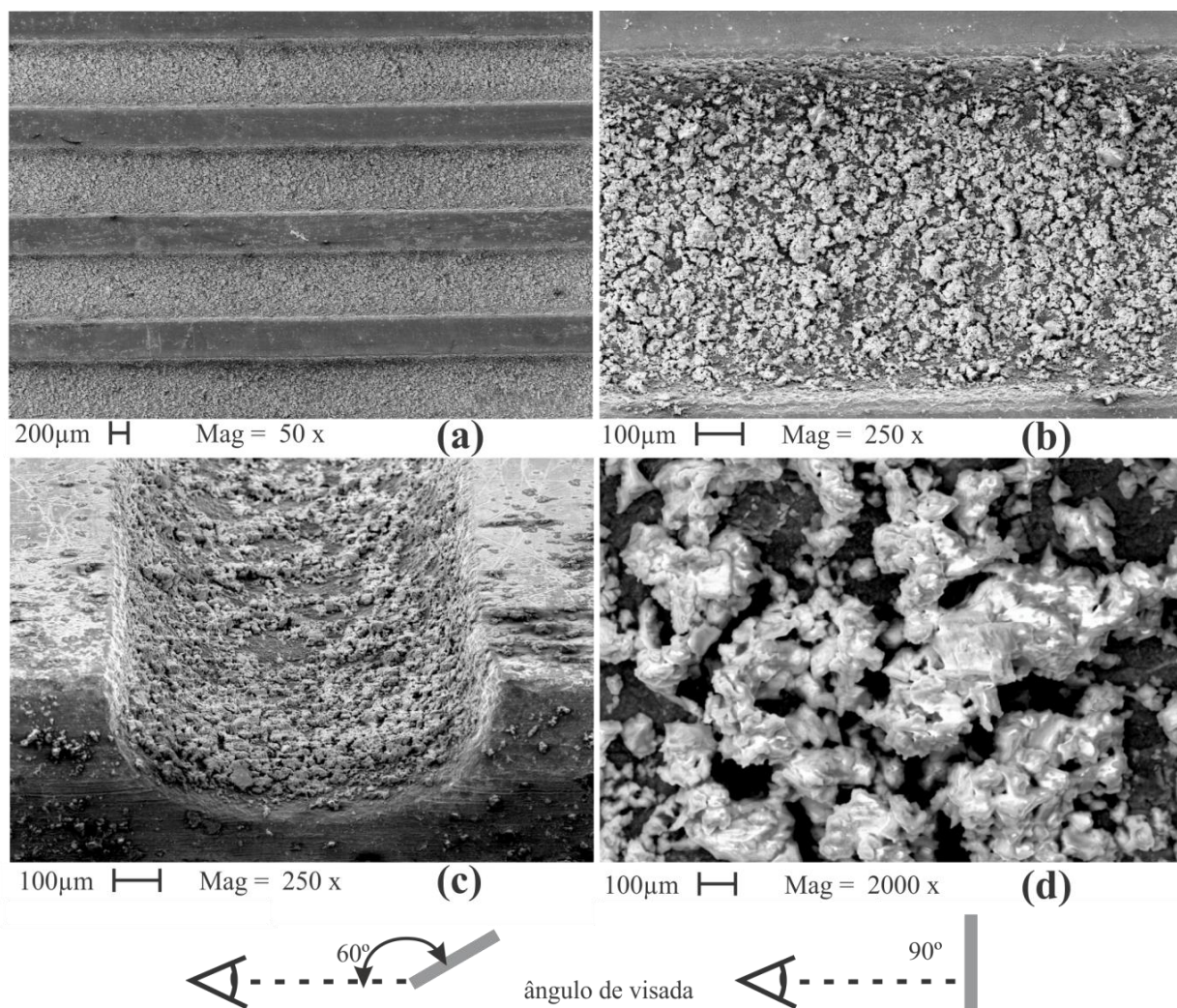


Figura 49. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador Ni/CeO₂ impregnado sobre os microcanais. As imagens (a), (b), e (d) representam a vista de topo das placas e (c) com ângulo de visada de 60°. A parte mais clara em (a), e (b) representam o catalisador sobre a superfície dos microcanais.

Na análise elementar EDX para o catalisador Ni/CeO₂ os picos dos elementos permitiram identificar os elementos O, Ni, Ce e Fe, como mostra a Figura 50 e Tabela 17. Da mesma forma que na análise anterior, o oxigênio e níquel são os elementos do suporte e da fase ativa, porém o ferro é um elemento encontrado na composição da placa de microcanais. Embora o elemento Fe tenha sido identificado, o Cr não apareceu claramente nos picos como no catalisador anterior. Isto porque o Cr e o Ce ficaram mascarados no mesmo pico, uma vez que ambos são identificados quase no mesmo nível de energia. Este efeito, consequentemente, resultou no aumento da porcentagem de cério, já que ambos os valores são somados como sendo apenas o elemento cério, devido à maior quantidade deste na amostra.

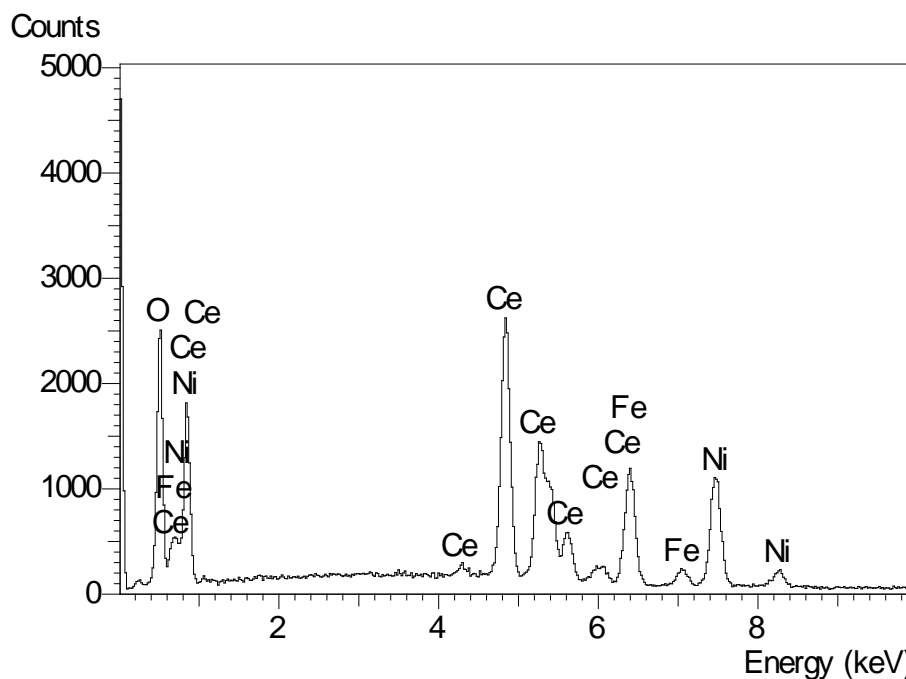


Figura 50. Espectro da análise elemental por meio de EDX do Ni/CeO₂ depositado sobre a superfície dos microcanais.

Tabela 17. Composição química do Ni/CeO₂ depositado nos microcanais determinado por EDX.

Catalisador	%Ni	%Ce	%O	%Fe	%Cr
Ni/CeO ₂	12,61	15,17	66,72	5,5	--

Como resultado de todo este processo de deposição, impregnação e calcinação, a massa do catalisador medida nas placas de microcanais chegou a um valor médio de 14,78 mg/placa de Ni/Al₂O₃ e 25,32 mg/placa de Ni/CeO₂ ou a uma quantidade de 1,01 e 1,73 mg/cm² de área do microcanal, respectivamente.

7.3.2. Seleção das condições operacionais

Como visto, no Capítulo 6 foi descrito um estudo para identificação do melhor ponto de partida para a realização dos ensaios experimentais. Embora no estudo estes valores tenham sido encontrados e determinados para a reação de reforma a vapor do etanol, eles foram baseados em um modelo cinético desenvolvido sobre outra composição de catalisador. Portanto, aqui serão apresentadas as mudanças realizadas sobre a faixa identificada a fim de se chegar a resultados

mais satisfatórios nos testes experimentais. A Tabela 18, mostra a faixa dos valores encontrados e os utilizados nos testes.

Tabela 18. Comparação entre os valores da faixa de operação do microrreator sugeridos e o utilizado nos testes.

Variáveis	Sugerida pelo estudo	Aplicado nos testes
Fração mássica de etanol	0,3 a 0,5	0,3
Temperatura [°C]	427 a 652	400 a 600
Vazão volumétrica [m³ s⁻¹]*	7,8x10 ⁻⁶ a 2,34x10 ⁻⁵	3,92x10 ⁻⁷ a 6,27x10 ⁻⁶
Vazão líquida correspondente [mL_{mistura} min⁻¹]**	0,5 a 1,5	0,025 a 0,4

*valores considerados para alimentação total do microrreator (78 microcanais)

** mistura em proporção água:etanol de 1:6 molar

Apesar de o estudo indicar que frações mássicas de etanol de até 0,5 possam ser melhores, na prática isto é alvo de objeção, pois pode levar a um grande coqueamento do catalisador, já que os modelos cinéticos não levam em consideração a taxa de formação de coque e a consequente desativação catalítica. Por essa razão, a fração mássica de etanol foi mantida em 0,3 (proporção água:etanol de 1:6 molar) a fim de se garantir a atividade catalítica nos microcanais. A temperatura de trabalho escolhida foi de 400, 500 e 600°C, praticamente dentro da faixa identificada. No entanto, a vazão sofreu um ajuste maior, iniciou abaixo da faixa sugerida e seguiu em direção à diminuição da vazão alimentada, de 0,025 mL/min a 0,4 mL/min, comparado com 0,5 mL/min a 1,5 mL/min sugerido pelo modelo. A utilização destes valores para a vazão deve-se ao fato de atender as características da bomba de forma a garantir a qualidade das informações.

Além disso, o baixo número de modelos cinéticos consistentes na literatura, que considerem uma quantidade adequada de reações e uma ampla faixa de operação, impedem a elaboração de estudos e simulações que possam afirmar com maior precisão as condições operacionais para um sistema.

7.3.3. Reação sem catalisador

Com o propósito de se estabelecer uma referência para comparação sobre o funcionamento do microrreator com e sem catalisadores, e também como meio de verificação se

o material utilizado na fabricação apresenta algum comportamento catalítico considerável, três reações foram realizadas sem qualquer catalisador sobre os microcanais em temperaturas de 400, 500 e 600°C e vazão líquida fixada em 0,1 mL/min, escolhido por se tratar do ponto central das vazões selecionadas para os experimentos.

Para verificar os efeitos sobre a formação dos produtos, os resultados dos ensaios catalíticos da reforma a vapor do etanol são apresentados relacionando a temperatura e vazão líquida da mistura com as respectivas frações molares, rendimento, conversão e produtividade de hidrogênio, como mostram as Equações (16), (17) e (18). Além disso, para facilitar a comparação entre os dados, a Tabela 19 mostra as equivalências entre os valores de vazão em diferentes unidades.

$$\text{Rendimento H}_2(\%) = \frac{\text{mols de H}_2 \text{ produzido}}{6x(\text{mols de etanol alimentado})} \times 100 \quad (16)$$

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mols de etanol convertido}}{\text{mols de etanol alimentado}} \times 100 \quad (17)$$

$$\text{Produtividade H}_2 \left(m^3 s^{-1} \right) = \frac{\text{mols de H}_2 \text{ produzido} \times R \times T}{P} \times 100 \quad (18)$$

Onde:

R= constante universal dos gases;

T= temperatura definido a 0°C;

P= pressão de 1 atm.

Tabela 19. Equivalências entre os fluxos de entrada no microrreator em diferente unidades.

Vazão líquida [mL_{mistura} min⁻¹]	Fluxo molar [mol s⁻¹]	Fluxo mássico [kg s⁻¹]	Vazão volumétrica [m³ s⁻¹]
0,400	2,797x10 ⁻⁴	6,161x10 ⁻⁶	6,266x10 ⁻⁶
0,200	1,399x10 ⁻⁴	3,081x10 ⁻⁶	3,133x10 ⁻⁶
0,100	6,993x10 ⁻⁵	1,540x10 ⁻⁶	1,566x10 ⁻⁶
0,050	3,496x10 ⁻⁵	7,702x10 ⁻⁶	7,832x10 ⁻⁷
0,025	1,748x10 ⁻⁵	3,851x10 ⁻⁷	3,916x10 ⁻⁷

Para a reação sem catalisador, os resultados apresentados na Tabela 20 mostram que embora as frações molares do gás hidrogênio tenha sido alta, os valores de conversão e rendimento foram muito baixos, o que comprova que o aço inox 304 utilizado na fabricação da

estrutura e das placas não apresentou um comportamento catalítico que possa interferir e confundir os resultados no estudo da reação de reforma a vapor sobre os outros catalisadores. A 400°C a quantidade de gás formado não foi suficiente para a análise de cromatografia gasosa, sendo a maior parte formada por produtos condensáveis.

Tabela 20. Resultados obtidos para o microrreator sem catalisador com vazão líquida constante de 0,1 mL/min.

T [°C]	Fração molar				Rendimento (%)	Conversão (%)
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄		
400	x	x	x	x	0,0%	2,70
500	0,808	0,103	0,012	0,010	0,7%	10,00
600	0,809	0,080	0,023	0,027	2,6%	16,00

7.3.4. Reação com o catalisador Ni/Al₂O₃

A Figura 51 mostra as conversões do etanol obtidas sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ e como se pode observar, para a temperatura de 400°C a conversão de etanol iniciou com aproximadamente 40%, no menor tempo de residência, para em seguida diminuir para 22% e aumentar gradativamente até 50%, com o aumento do tempo de residência. Este efeito ocorreu devido à redução da atividade catalítica do Ni/ γ -Al₂O₃ depositado nos microcanais, pois a reação foi inicialmente conduzida desconhecendo-se este tempo de estabilização. Assim, levando em consideração o tempo de coleta dos gases para os dois primeiros pontos dos ensaios experimentais pode-se concluir, que após 1 h de operação a atividade catalítica foi estabilizada, fato comprovado pela própria curva de conversão a 400°C e também pelas duas outras curvas. Na temperatura de 500°C nota-se o aumento gradual da conversão de etanol de 51% para 90%, e para temperatura de 600°C a conversão inicia em 94% e se estabiliza em 100% a partir do tempo de residência de 96 kg_{cat} s / kg_{etOH}.

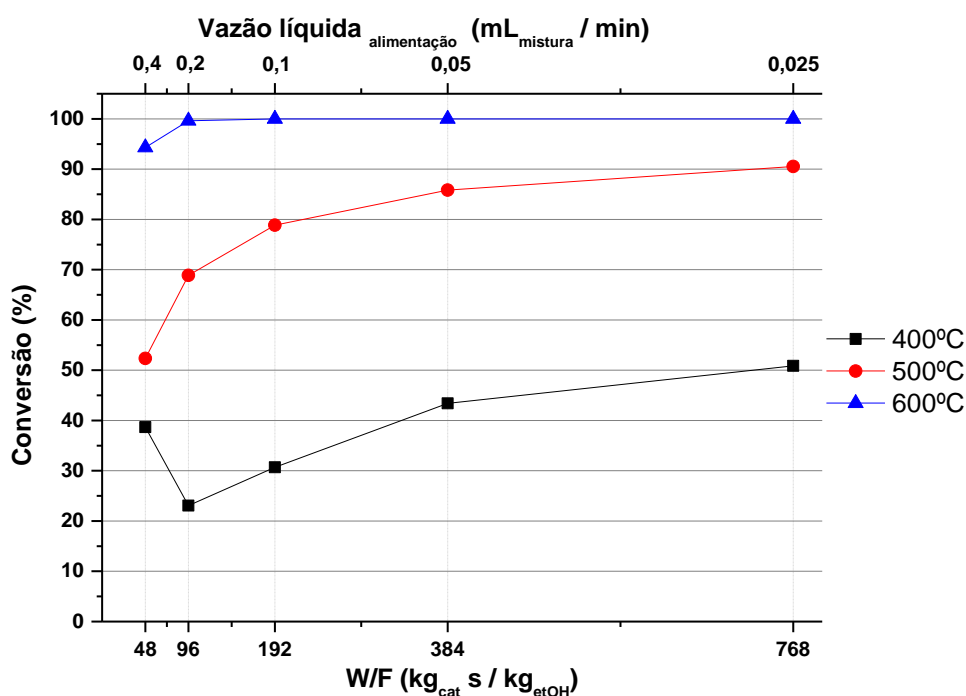


Figura 51. Conversão de etanol com o catalisador Ni/Al₂O₃.

Embora os gráficos de conversão informem o quanto de etanol foi transformado na reação ela não indica qual grupo de reações foram favorecidas e se os produtos de interesse foram formados, portanto outras variáveis de resposta foram avaliadas a fim se identificar as principais reações envolvidas.

Pela observação do gráfico das frações molares dos produtos obtidos a 400°C, representados na Figura 52, pode-se observar que a baixos tempos de residência (48, 96 e 192 kg_{cat}.s / kg_{etanol}) houve uma drástica redução na fração molar do hidrogênio de 0,7 para 0,5 e o consequente aumento nas frações de CO, CO₂, CH₄, e C₂H₄, fato este atribuído à redução da atividade catalítica nos microcanais. Sob estas condições as frações de C₂H₄, CO e CH₄ foram razoavelmente maiores que a de CO₂, o que indica que as principais reações foram a desidratação e decomposição do etanol, de acordo com a Equação 19 e 20.



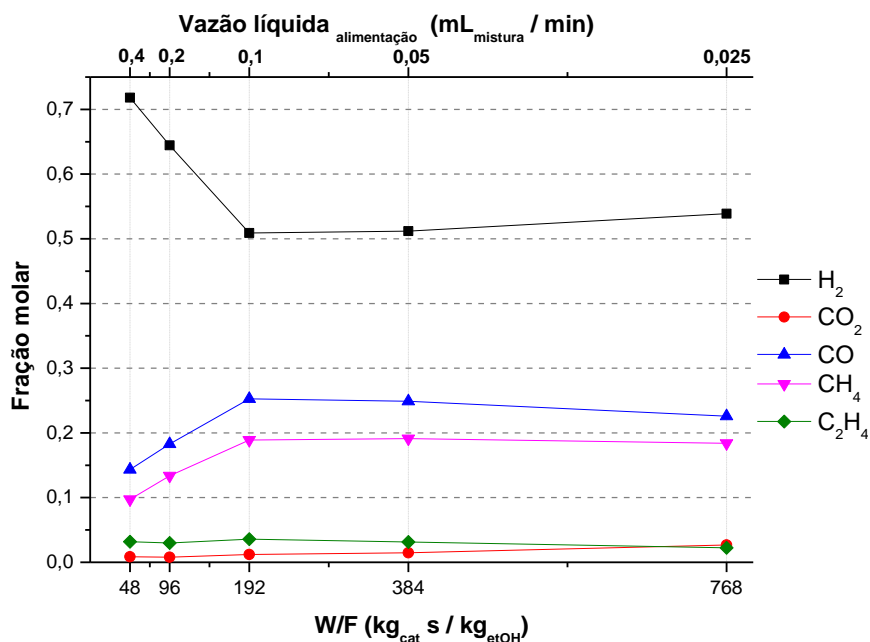
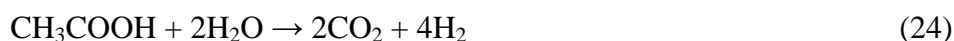


Figura 52. Frações molares dos produtos obtidos a 400°C com o catalisador Ni/Al₂O₃.

Para a reação a 500°C, Figura 53, observa-se que a fração molar do hidrogênio permaneceu em torno de 0,6 enquanto houve uma diminuição nos valores de C₂H₄, CO, CH₄ comparados com a temperatura anterior. Para o CO₂ é observado um aumento na fração molar em tempos de residência mais altos e uma diminuição na fração de CO, o que sugere a ocorrência da reação de deslocamento de água (WGS), Equação 21. Entretanto, apesar do aumento da fração molar do CO₂, não se pode concluir se esta reação foi predominante, uma vez que a fração do H₂ não diminuiu, o que pode também indicar a ocorrência de outras reações, tais como: a decarboxilação do ácido acético, a reação reversa de deposição de carbono ou a reforma do ácido acético, como mostra as Equações 22, 23 e 24 respectivamente.



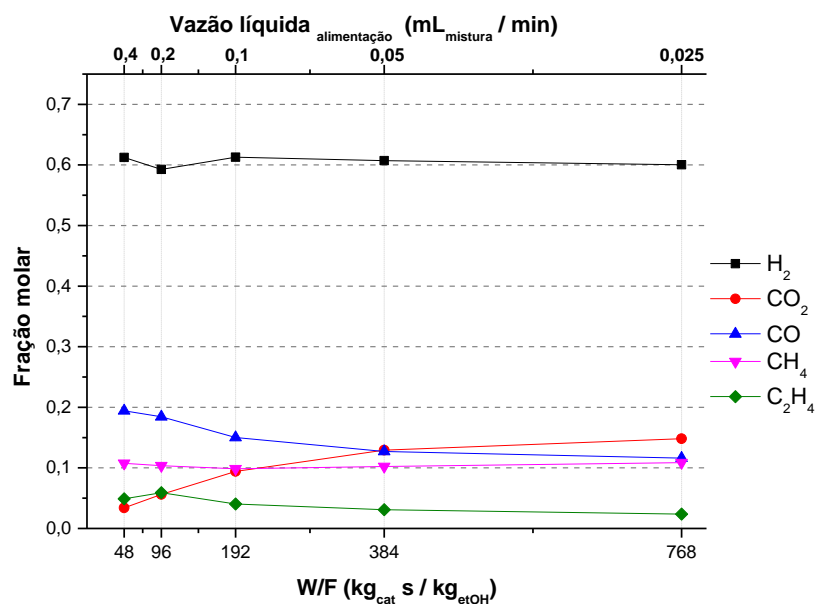


Figura 53. Frações molares dos produtos obtidos a 500°C com o catalisador Ni/Al₂O₃.

Comparando as frações obtidas a 500°C e a 600°C nota-se que a fração molar do H₂ aumentou de 0,6, para perto de 0,65 e as frações de CH₄ e C₂H₄ diminuíram de aproximadamente 0,1 e 0,05 para 0,5 e 0,01, mostrando que a reação de desidratação do etanol foi desfavorecida. Além disso, nota-se que as frações de CO e CO₂ sofreram a mesma variação observada na temperatura anterior, enquanto o valor de CO diminui o de CO₂ aumenta, o que indica a reação de WGS e/ou mesmo a reação global de reforma do etanol.

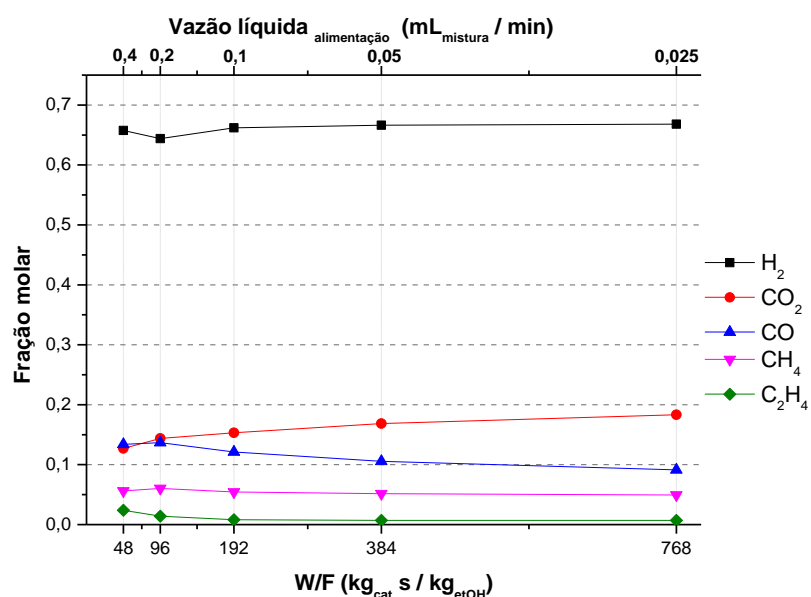


Figura 54. Frações molares dos produtos obtidos a 600°C com o catalisador Ni/Al₂O₃.

A afirmação da reação de WGS sobre este catalisador, na faixa estudada, é um pouco duvidosa uma vez que o hidrogênio não teve sua fração modificada juntamente com os outros compostos. Sendo assim, a reação de Boudouard, Equação 23, em que o CO é convertido em C e CO₂ parece ser uma indicação mais segura para os efeitos observados. Da mesma forma, no trabalho desenvolvido por Comas *et al.* (2004) também não foi identificada a ocorrência da reação de WGS sobre o catalisador Ni/Al₂O₃.

Os gráficos das Figuras 55, 56 e 57 apresentam os valores de rendimento e produtividade para cada temperatura testada. A 400°C nota-se que o rendimento da reação é muito baixo, entre 1,5 e 6,5%, e a produtividade, como esperado, tende a diminuir conforme o aumento no tempo de residência. Comparado com a temperatura anterior, a 500°C, observa-se um grande aumento no rendimento da reação de aproximadamente 6,5 para 44%, no maior tempo de residência. No entanto, entre as condições estudadas, os maiores valores de rendimento e produtividade foram obtidos a 600°C de 71% e $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3_{\text{H}_2}/\text{s}$.

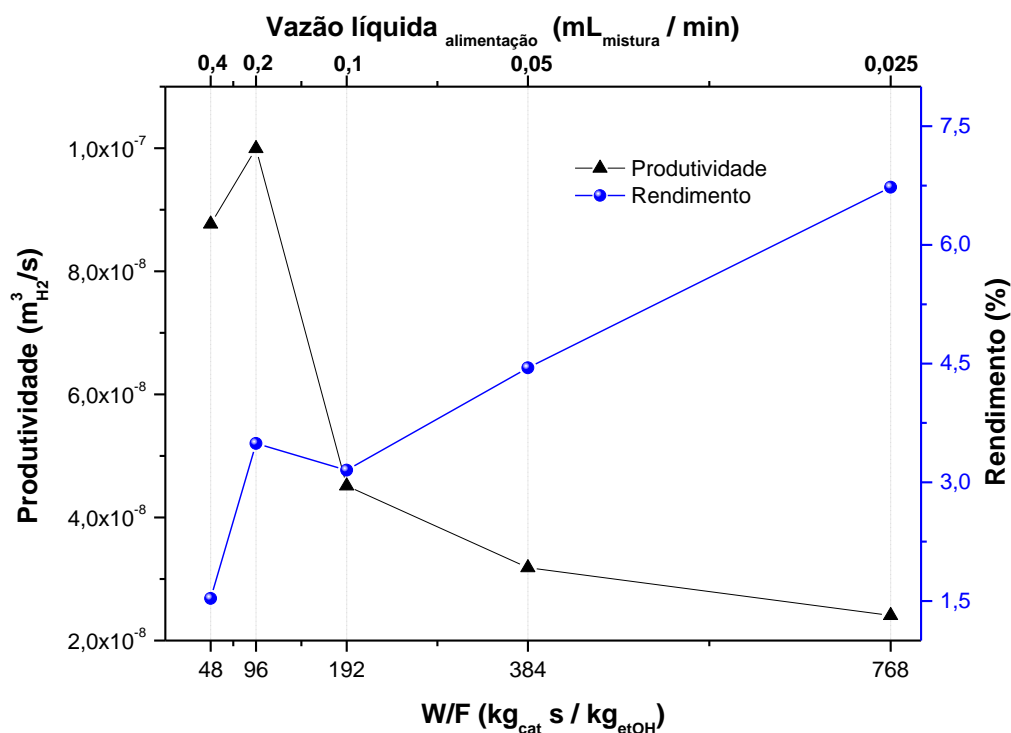


Figura 55. Gráfico de rendimento versus produtividade a 400°C para o catalisador Ni/Al₂O₃.

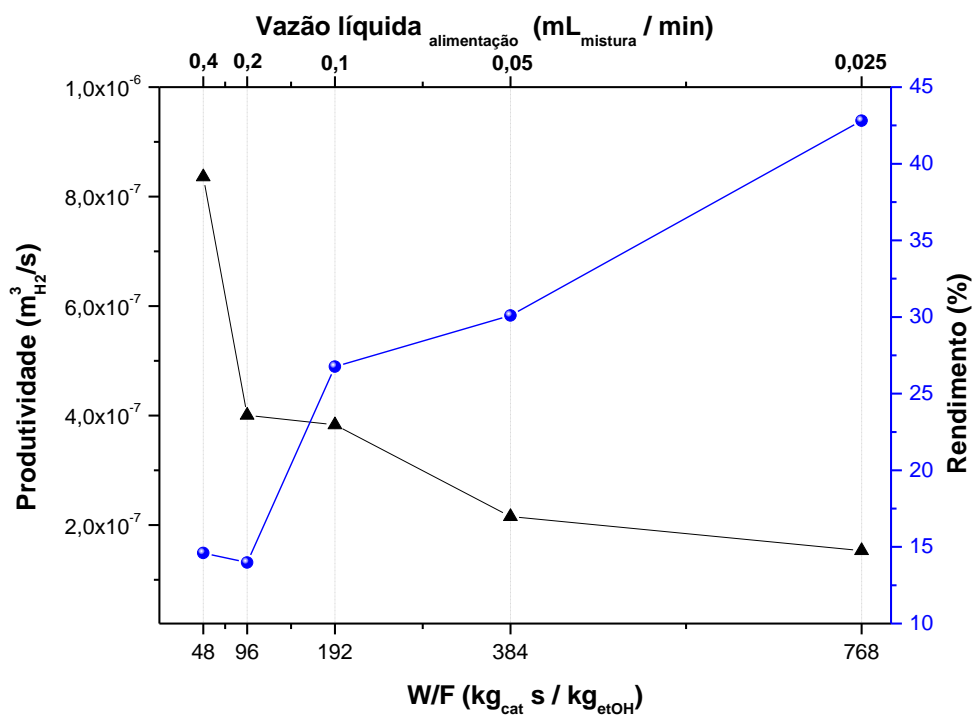


Figura 56. Gráfico de rendimento versus produtividade a 500°C para o catalisador Ni/Al₂O₃.

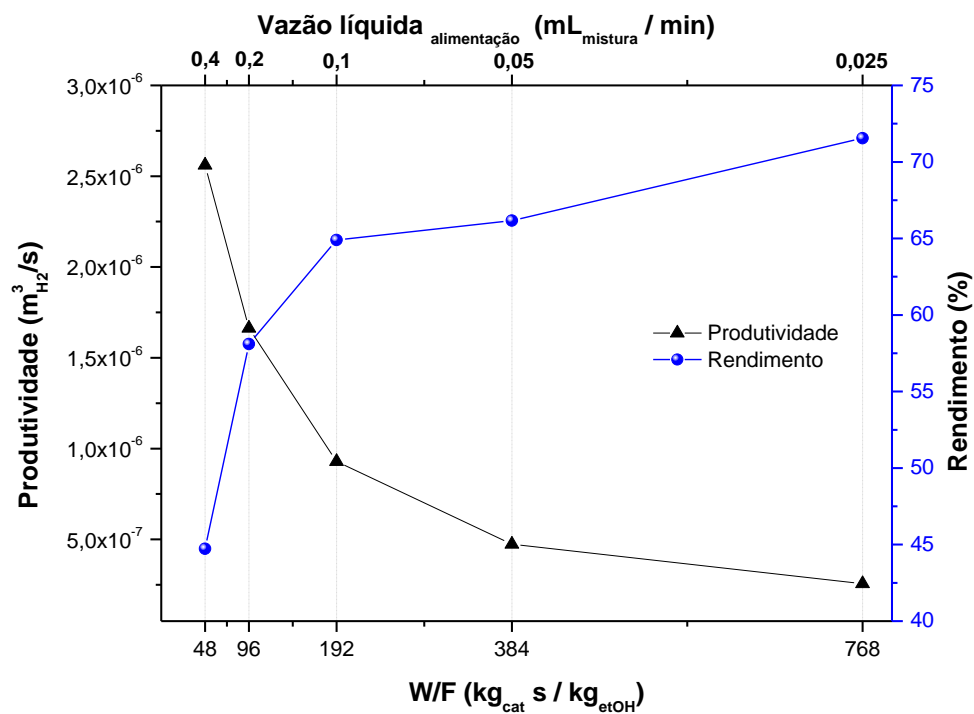


Figura 57. Gráfico de rendimento versus produtividade a 600°C para o catalisador Ni/Al₂O₃.

7.3.5. Reação com o catalisador Ni/CeO₂

A fim de se comparar as principais reações envolvidas na reforma a vapor do etanol, as mesmas condições operacionais utilizadas no teste anterior foram aplicadas para o catalisador Ni/CeO₂. O gráfico da Figura 58 apresenta as curvas de conversão do etanol e como se pode observar, para a temperatura de 400°C, o mesmo efeito de redução da atividade catalítica foi observado na primeira 1 h de operação do microrreator, contudo com uma redução de 65% para 62%, quando comparado com a redução de 40% para 22%, do Ni/Al₂O₃. A partir do tempo de residência de 161 kg_{cat} s / kg_{etOH} a conversão aumentou gradativamente até 86%, isto é, 36% maior comparado com o catalisador anterior sob as mesmas condições de temperatura e vazão de alimentação. Para a temperatura de 500°C, a curva de conversão inicia-se em 85% e tende a se estabilizar em 95% nos maiores tempos de residência e para temperatura de 600°C, a conversão inicia-se em 90% e estabiliza em 100% para os três últimos tempos de residência.

Comparando com o catalisador anterior, nota-se que as conversões iniciais são razoavelmente maiores para as temperaturas de 400°C e 500°C e aproximadamente iguais na temperatura de 600°C. Além disso, ficou evidente que a composição Ni/CeO₂ apresentou maior estabilidade catalítica na primeira 1 h de operação do microrreator.

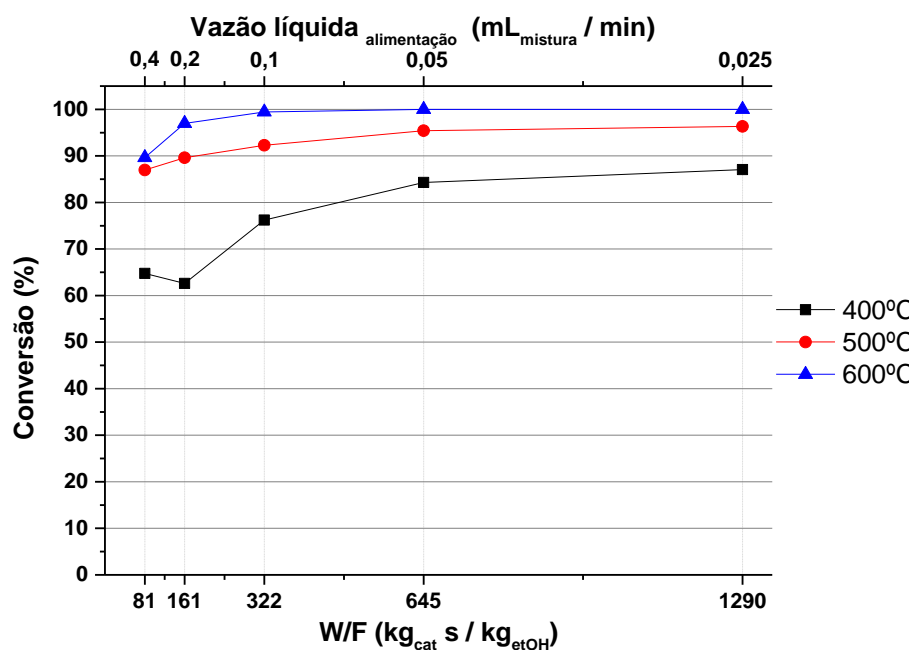


Figura 58. Conversão de etanol com o catalisador Ni/CeO₂.

Da mesma forma que a composição Ni/Al₂O₃, apesar das curvas de conversão informarem o quanto de etanol foi transformado na reação ela não indica se os produtos de interesse foram formados. Assim as frações molares dos produtos foram avaliadas a fim se identificar as principais reações envolvidas.

Como se pode observar no gráfico da Figura 59, comparando com o catalisador baseado em Al₂O₃, as frações molares obtidas a 400°C foram maiores para o H₂ e o CO₂ e mais baixas para o CH₄, CO e C₂H₄. Além disso, com o aumento do tempo de residência percebe-se que a fração de H₂ e CO tende a diminuir e a de CO₂ e CH₄ a aumentar, o que sugere a ocorrência da reação de formação do metano, Equação 25. Além disso, a identificação dos compostos H₂, CO₂, CO, CH₄ e C₂H₄ indica que as reações predominantes foram a desidratação, decomposição do etanol e deslocamento de água (WGS), Equações 19, 20 e 21.



Outro ponto observado, foi a baixa redução da atividade catalítica que, comparado com o catalisador Ni/Al₂O₃, não houve a mesma queda nas frações molares nos dois primeiros pontos o que comprova a estabilidade do catalisador desde o início da reação.

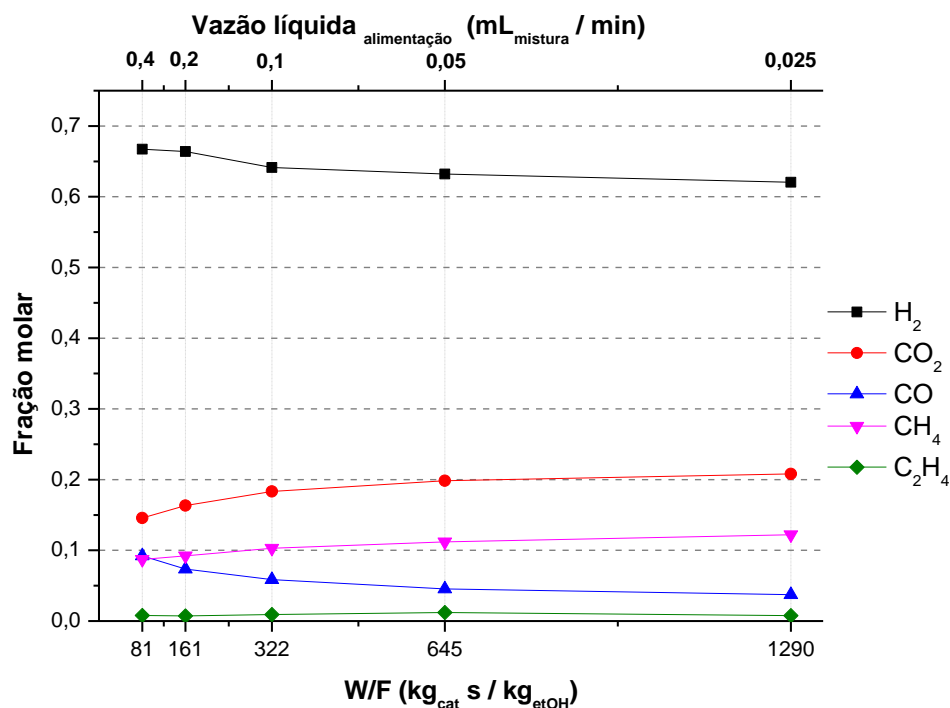


Figura 59. Frações molares dos produtos obtidos com o catalisador Ni/CeO₂ a 400°C.

Para as frações molares obtidas a temperatura de 500°C, Figura 60, observa-se que a fração molar do H_2 aumentou com relação à temperatura anterior, acompanhada da diminuição nos valores de CO , CH_4 e C_2H_4 , o que indica que sob estas condições as reações de formação destes produtos foram suprimidas, ou seja, a reação de desidratação e decomposição do etanol, Equação 19 e 20. Isto representa uma ótima condição de operação visto que a supressão da reação de desidratação, responsável pela formação de C_2H_4 , é um passo muito importante para o processo de reforma a vapor do etanol, uma vez que o eteno é um dos principais precursores da formação de coque sobre o catalisador, que conseqüentemente diminui a atividade catalítica e compromete o rendimento e a produtividade.

Além disso, a 500°C nota-se que os valores de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 foram modificados de acordo com o aumento no tempo de residência, o que indica que as reações de formação do metano e dióxido de carbono e consumo de hidrogênio e monóxido de carbono prevaleceram sob estas condições, Equações 21 e 25.

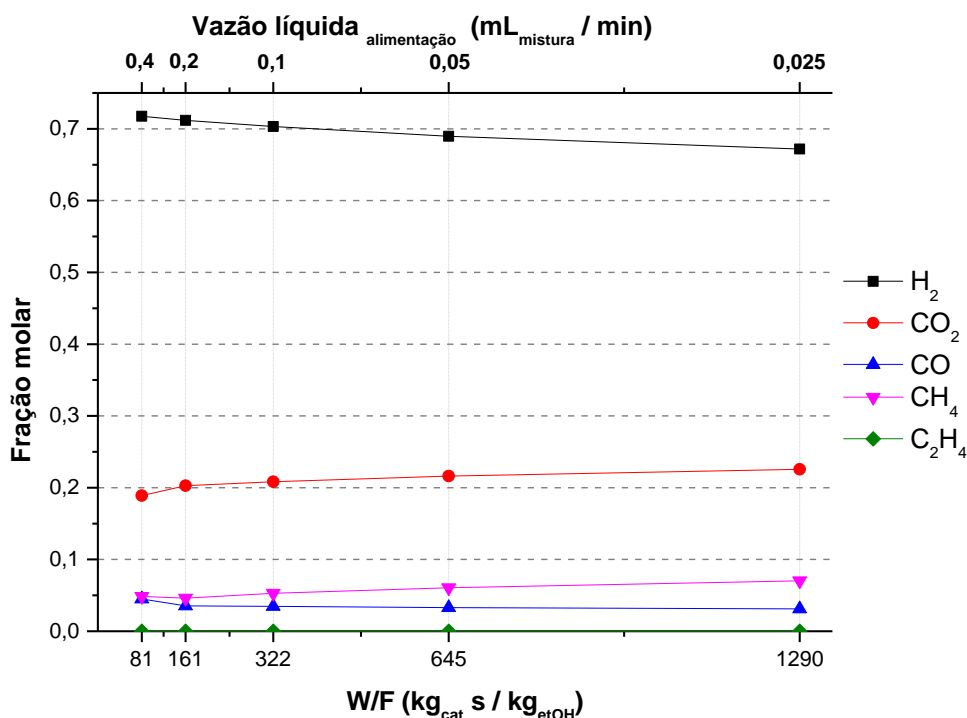


Figura 60. Frações molares dos produtos obtidos com o catalisador Ni/CeO₂ a 500°C.

No gráfico da Figura 61, como se pode notar, as frações molares do H_2 e CO_2 obtidas a $600^\circ C$ se mantiveram praticamente constantes em todos os tempos de residência. No entanto, comparando estes resultados com os obtidos a $500^\circ C$ nota-se que a quantidade de CO aumentou e a de CH_4 diminuiu. O aumento na fração de CO foi atribuído à reação de deslocamento de água (WGS), a qual foi favorecida na direção de produção deste componente. Este efeito está de acordo com a análise termodinâmica realizada por Lui *et al.* (2009), que demonstra o desfavorecimento da reação de WGS em altas temperaturas, ou seja, ao invés do CO ser consumido para produzir H_2 ela ocorre inversamente, como mostra a Equação 21.

Para o metano, assim como foi observado nas temperaturas de $400^\circ C$ e $500^\circ C$, a fração molar embora tenha sido diminuída, ela ainda sugere a ocorrência da reação de metanação devido ao ligeiro aumento na fração a altos tempos de residência. Deste modo, fica evidente que esta reação começou a ser suprimida devido à alta temperatura e ao fato de a reforma a vapor do metano ser favorecida sob estas condições, embora seja necessário temperaturas maiores que esta para que de fato o metano seja convertido.

No entanto, comparando estes resultados com o catalisador Ni/Al_2O_3 , nota-se que a composição Ni/CeO_2 favoreceu significativamente as reação de reforma a vapor do etanol, principalmente pela supressão da reação de desidratação do etanol.

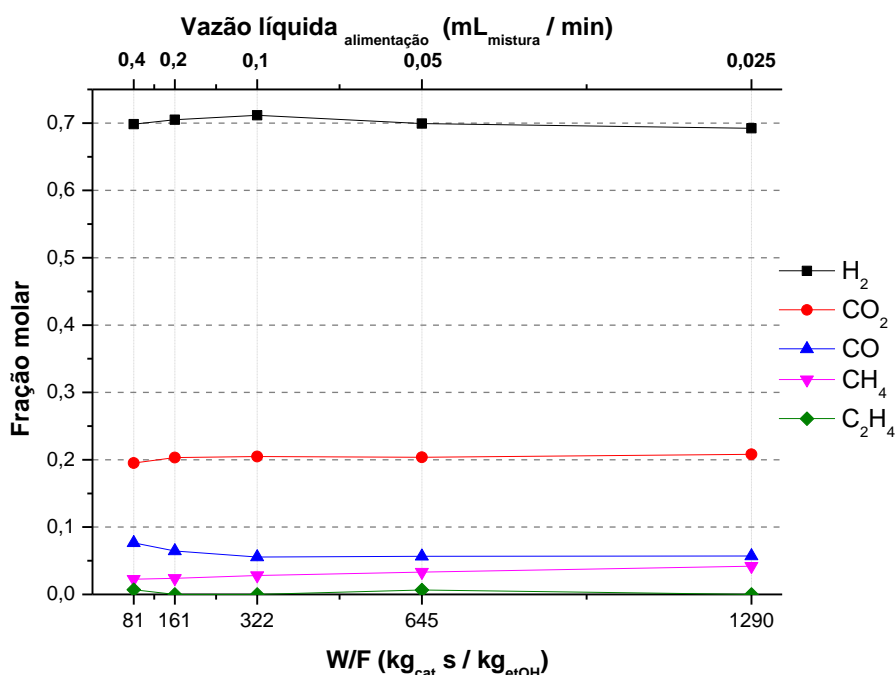


Figura 61. Frações molares dos produtos obtidos com o catalisador Ni/CeO_2 a $600^\circ C$.

Na análise sobre os rendimentos e as produtividades do hidrogênio, os gráficos das Figuras 62, 63 e 64, mostram que a 400°C o rendimento da reação chegou a 42%, no maior tempo de residência, comparado a 6,7% com relação ao catalisador Ni/Al₂O₃ e uma produtividade quase 9 vezes maior, no menor tempo de residência. Para os resultados obtidos a 500°C, observa-se um aumento no rendimento da reação de 35% para 71%, comparado com 15% a 43% obtidos sobre o outro catalisador e uma produtividade de $2,2 \times 10^{-6}$ m³/s contra $8,3 \times 10^{-7}$ m³/s, no menor tempo de residência. Entretanto, quando se observa os valores de rendimento e produtividade obtidos a 600°C, nota-se que no maior tempo de residência o rendimento de 93% foi alcançado e no menor tempo de residência a produtividade atingiu $3,5 \times 10^{-6}$ m³/s.

A Tabela 21 apresenta de forma resumida uma comparação dos valores de rendimento, conversão e produtividade para os dois catalisadores estudados. Como se pode observar para todas as condições testadas a composição Ni/CeO₂ apresentou maiores e melhores valores para as três variáveis.

Tabela 21. Comparação dos valores de rendimento, conversão e produtividade para os catalisadores estudados.

Vazão na entrada. (mL/min)*	Ni/Al ₂ O ₃			Ni/CeO ₂		
	Rendimento (%)	Conversão (%)	Produtividade. (m ³ /s)	Rendimento (%)	Conversão (%)	Produtividade. (m ³ /s)
400 °C						
0,025	6,7	51	2,41E-08	42,1	87	1,51E-07
0,05	4,4	43	3,18E-08	20,6	84	1,48E-07
0,1	3,2	31	4,51E-08	21,5	76	3,08E-07
0,2	3,5	23	1,00E-07	21,7	63	6,21E-07
0,4	1,5	39	8,77E-08	14,4	65	8,24E-07
500°C						
0,025	42,8	91	1,53E-07	71,8	96	2,57E-07
0,05	30,1	86	2,15E-07	65,4	95	4,68E-07
0,1	26,8	79	3,83E-07	41,1	92	5,89E-07
0,2	14,0	69	4,00E-07	45,2	90	1,29E-06
0,4	14,6	52	8,36E-07	38,0	87	2,17E-06
600°C						
0,025	71,6	100	2,56E-07	93,5	100	3,34E-07
0,05	66,2	100	4,74E-07	94,2	100	6,74E-07
0,1	64,9	100	9,29E-07	77,8	99	1,11E-06
0,2	58,1	100	1,66E-06	64,1	97	1,84E-06
0,4	44,7	94	2,56E-06	61,2	90	3,50E-06

* razão (etanol:água) 1:6 molar.

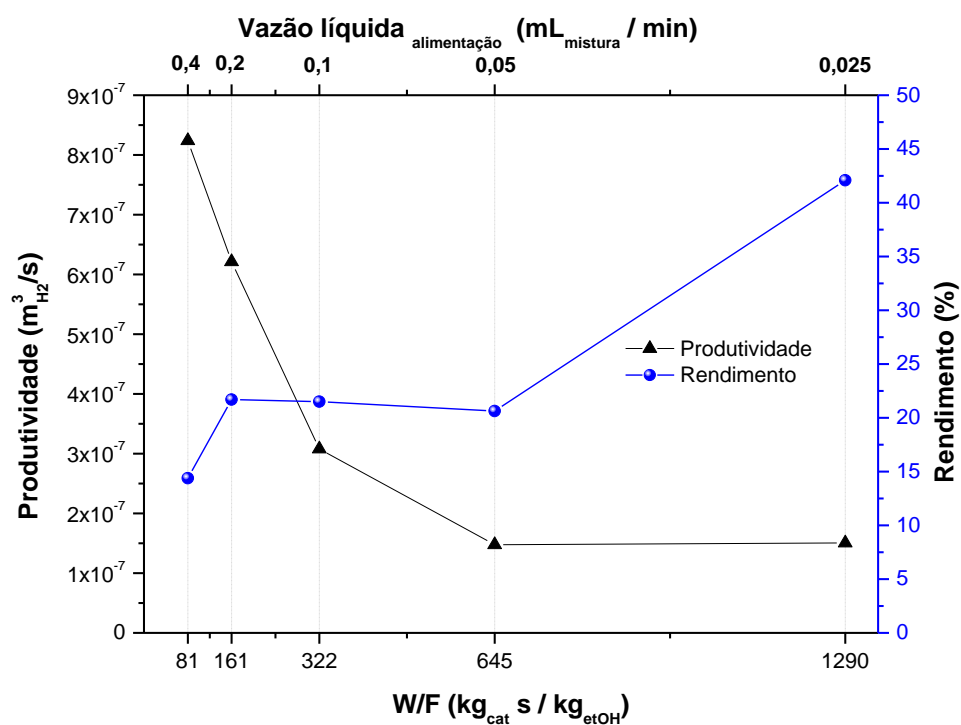


Figura 62. Gráfico de rendimento versus produtividade a 400°C para o catalisador Ni/CeO₂.

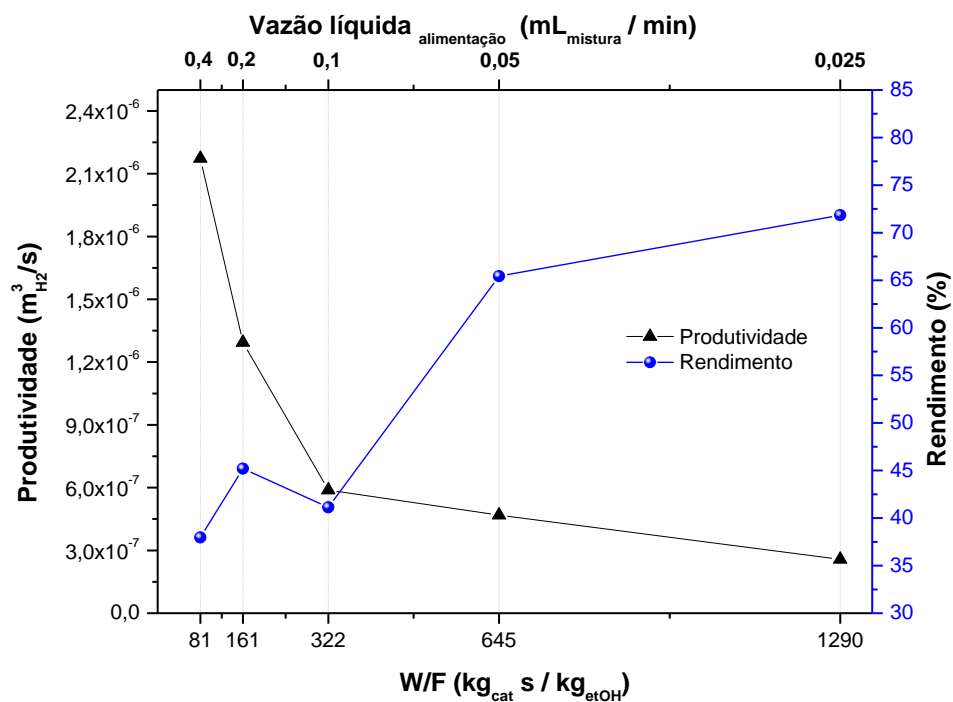


Figura 63. Gráfico de rendimento versus produtividade a 500°C para o catalisador Ni/CeO₂.

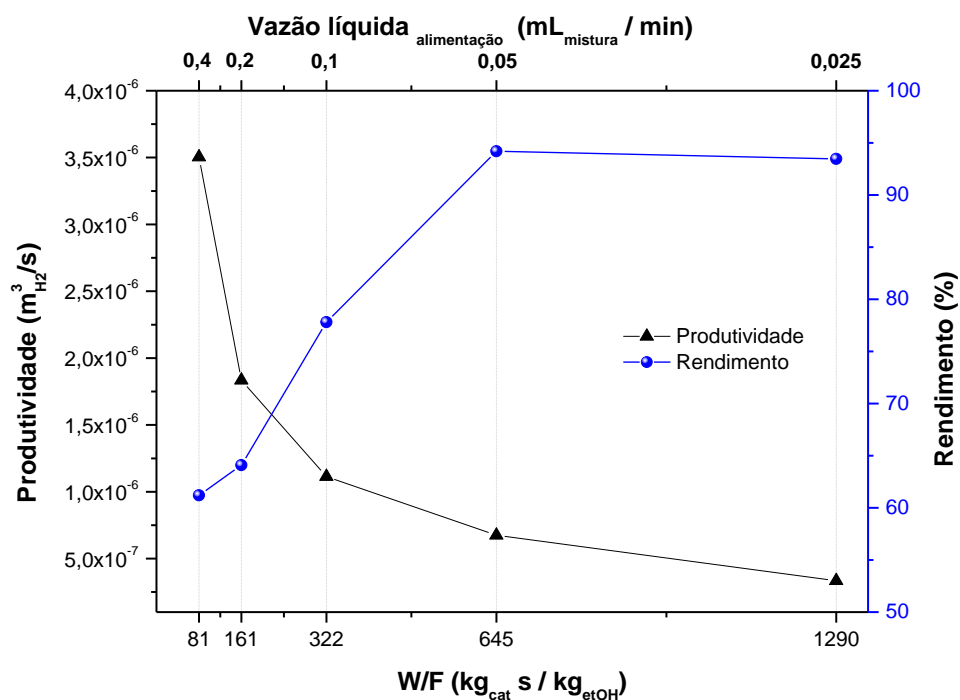


Figura 64. Gráfico de rendimento versus produtividade a 600°C para o catalisador Ni/CeO₂.

Pelos resultados dos ensaios catalíticos, o Ni/CeO₂ além do aumento na conversão, rendimento, produtividade e melhor estabilidade catalítica no início das reações, favoreceu as reações de produção de H₂ e desfavoreceu a rota reacional produtora de C₂H₄, o principal precursor do coque. Desta forma, fica evidente a influência e importância da escolha do material catalítico sobre a reação de reforma a vapor do etanol.

Além disso, os gráficos de rendimento e produtividade marcam o conflito existente entre as duas variáveis, que como discutido no Capítulo 6, não é possível uma função que as maximize, sendo necessário encontrar um compromisso entre elas por meio de um critério que determine o peso e importância tanto do rendimento quanto da produtividade. De fato, quanto maior o rendimento de H₂ menor serão os subprodutos formados, o que certamente facilitará e reduzirá os custos envolvidos nos processos de purificação. Em contrapartida, a produtividade deve ser tão alta quanto possível pois, em se tratando do uso deste gás como combustível para as células a combustível, a quantidade fornecida deve ser suficiente para o máximo aproveitamento energético do sistema. Mas isso também dependerá da escolha da célula utilizada, e obviamente

que para esta determinação, um estudo deve ser inteiramente dedicado ao assunto pois são muitas as variáveis envolvidas.

No entanto, se for considerado a utilização do hidrogênio produzido no microrreator diretamente em células a combustível do tipo PEM, a quantidade de CO presente na saída do reator irá certamente afetar o funcionamento das células, sendo necessário processos adicionais de purificação para remoção do excesso de CO, o que poderá ser realizado em microrreatores acoplados em série ao microrreator de reforma ou mesmo em estágios internos e consecutivos.

Devido aos teores de CO e CO₂ encontrados na composição gasosa na saída do microrreator seria mais aceitável, para uma aplicação direta, a utilização de células a combustível do tipo SOFC, pois é mais tolerante quanto a presença de CO. Desta forma, o ponto mais provável a ser escolhido pra tal aplicação seria com a composição de Ni/CeO₂, devido às vantagens já apresentadas, em temperatura de 600°C e vazão de alimentação de 0,4 mL/min, pois sob estas condições o microrreator garante um fornecimento de hidrogênio adequado ao funcionamento da célula, cerca de (210 mL_{H2}/min), e capaz de fornecer potência de saída de aproximadamente 25W para uma célula operando com 60% de aproveitamento energético.

Assim, os resultados deste procedimento experimental mostraram ser bastante promissores em se tratando do uso de microrreatores catalíticos, com rendimentos atingindo valores de 93%. Este estudo também demonstra que o uso tais dispositivos como intensificadores de processo são uma boa opção. E ainda, se for considerado a possibilidade de ampliação no comprimento e número de microcanais a quantidade de hidrogênio produzido também será aumentada, podendo ser aplicado em uma grande variedade de processos. Além disso, o microrreator desenvolvido também pode ser aplicado para avaliação e seleção de catalisadores para a reforma a vapor do etanol, ou reações em fase gasosa de forma geral, com objetivo de se encontrar uma composição que garanta a máxima produção de hidrogênio com o mínimo uso de energia.

Ressalta-se, entretanto, que este estudo representa uma etapa inicial do uso deste tipo de dispositivo para reações em fase gasosa, devendo portanto ser ampliado para o amadurecimento e incorporação em futuros processos industriais.

7.4. Conclusões

Neste Capítulo foi descrito o processo em que os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂ foram depositados sobre os microcanais e a reação foi testada sob diferentes condições de temperatura e vazão de alimentação. A análise BET do catalisador revelou que as nanopartículas dos óxidos puros apresentaram áreas superficiais maiores em comparação com os óxidos impregnados com a fase ativa do catalisador.

A análise da morfologia da superfície mostrou que os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂ tiveram dispersões diferentes sobre os microcanais sendo observada melhor dispersão para o primeiro catalisador. Já o segundo catalisador apresentou uma forte tendência de aglomeração das nanopartículas. Além disso, o método de análise elementar EDX identificou os componentes de interesse sobre os microcanais, porém devido ao método de análise também foram identificados elementos da composição química das placas de microcanais.

Para os testes catalíticos, a reação realizada sem catalisador mostrou conversões do etanol na ordem de 2,7 a 16% e rendimentos 0 a 2,6%, comprovando que os materiais utilizados para fabricação do microrreator não possuem atividade catalítica considerável para a reação de reforma a vapor do etanol.

Para a reação sobre o catalisador Ni/Al₂O₃ as frações molares revelaram que as reações principais para temperatura de 400°C foram a desidratação e decomposição do etanol. Para temperatura de 500°C, apesar de ser evidenciado a reação de deslocamento de água (WGS), a hipótese foi rebatida pela não observação deste efeito por outros autores e também pelo fato de o hidrogênio não ser contrabalanceado junto com os outros componentes, já que a reação de WGS sugere isso. Assim, a reação de Boudouard, de formação de coque, foi indicada pelos efeitos observados. Para temperatura de 600°C as quantidades de metano e eteno diminuíram, mostrando que a desidratação foi desfavorecida. Outro ponto observado foram os rendimentos e produtividades obtidos, os quais variaram de 1,5% a 71% e 2×10^{-8} a $2,5 \times 10^{-6}$ m³_{H₂}/s.

Para a reação sobre o catalisador Ni/CeO₂, os gráficos mostraram que as reações de desidratação, decomposição, WGS e metanação foram predominantes na temperatura de 400°C. Porém, a 500°C foi observada a supressão da reação de desidratação pela mínima fração de C₂H₄, que é um dos precursores do coque. A 600°C as frações de H₂ e CO₂ se mantiveram praticamente

constantes, porém o valor de CO aumentou o que foi atribuído à reação reversa de WGS. Além disso, a estabilidade catalítica, as conversões, os altos rendimentos e as produtividades obtidas, comparando com o catalisador Ni/Al₂O₃, mostram que entre os catalisadores estudados o Ni/CeO₂ foi o mais promissor para a reação de reforma a vapor do etanol, em todas as condições estudadas.

De forma geral, os resultados dos testes catalíticos mostraram ser bastante promissores em se tratando do uso de microrreatores. Além disso, este estudo também demonstrou que o projeto do microrreator proposto foi capaz de produzir hidrogênio com rendimentos significativos, sendo, portanto, uma boa opção tanto para aplicações em pequena quanto em grande escalas, e ainda se for considerado a possibilidade de multiplicação dos microcanais, a quantidade de hidrogênio produzido pode ser ampliada e aplicado a uma grande variedade de processos, devendo no entanto, ser realizado estudos de um novo projeto para atender a demanda requerida.

Outro ponto a ser destacado é que o uso dos microrreatores é bastante amplo, mostrando potencial para aplicações de estudo e seleção de catalisadores, com a finalidade de se encontrar uma composição adequada para uma produção eficiente de hidrogênio. Além disso, estes estudos não ficam restritos a este tipo de reação, podendo ser estendidos a outros processos catalíticos.

8. Sugestões para futuros trabalhos

Apesar de os resultados obtidos nesta pesquisa serem muito promissores eles ainda representam estudos iniciais sobre o uso da tecnologia dos microrreatores, devendo portanto ser explorada para a maturação e futura incorporação da tecnologia em processos industriais. Para isso ficam sugeridos os seguintes pontos:

- No que se refere ao projeto e fluidodinâmica, estudar a influência de novas geometrias/projetos do microrreator sobre a distribuição do fluxo com diferentes números de microcanais;
- Realizar a incorporação de modelos cinéticos nos estudos fluidodinâmicos para se verificar a influência das composições gasosas na distribuição do fluxo;
- Realizar um estudo mais aprofundado de diferentes posicionamentos de construção dos microcanais no processo de DMLS e testar a fabricação de um bloco de microcanais construído na vertical para se minimizar os efeitos de distorção;
- Utilizar outros materiais metálicos para fabricação dos microcanais e estudo das variáveis do processo, e avaliar as possíveis distorções e porosidades obtidas;
- Testar os limites para diminuição das espessuras das paredes de microcanais em diferentes materiais;
- Testar diferentes padrões de varredura e parâmetros a fim de se obter uma maior porosidade nas superfícies;
- Aplicar pós-tratamentos térmicos para alívio de tensões residuais;
- Submeter os microcanais produzidos por DMLS a ensaios experimentais;
- Estudar métodos de deposição de catalisadores que sejam adequados aos microcanais produzidos por DMLS;
- Testar diferentes métodos de preparação e deposição do material catalítico sobre os microcanais obtidos por corrosão química;
- Produzir diferentes composições de catalisadores e avaliar os efeitos sobre as reações;
- Ampliar o estudo de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em todas as fases de deposição do material suporte e catalisador;

- Ampliar a caracterização dos catalisadores com diferentes técnicas, como difratometria de raio-X (DRX) , microscopia de tunelamento (TEM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS);
- Realizar estudos sobre a deposição de carbono nos microcanais e o limite no qual a menor dimensão do microcanal é segura para o não bloqueio do fluxo interno;
- Ampliar e testar diferentes condições operacionais;
- Realizar estudos sobre o balanço energético do sistema;
- Utilizar o conceito de reator de microcanais para estudos de reação autotérmica;
- Utilizar dos benefícios da alta transferência de calor e massa para a elaboração de modelos cinéticos consistentes que possam ser utilizados para projetos de processos industriais.

9. Referências

- AKANDE, A.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R.; DALAI, A. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al₂O₃ catalyst in a packed bed tubular reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31:1707-1715; 2006.
- AKANDE, A.J.; IDEM, R.O.; DALAI, A.K. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*. 287:159-175; 2005.
- ALONSO, C.G.; FURTADO, A.C.; CANTÃO, M.P.; ANDREO DOS SANTOS, O.A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N.R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34:3333-3341; 2009.
- ARZAMENDI, G.; DIEGUEZ, P.M.; MONTES, M.; CENTENO, M.A.; ODRIOZOLA, J.A.; GANDIA, L.M. Integration of methanol steam reforming and combustion in a microchannel reactor for H₂ production: A CFD simulation study. *Catalysis Today*. 143:25-31; 2009.
- ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P.M.; MONTES, M.; ODRIOZOLA, J.A.; FALABELLA SOUSA-AGUIAR, E.; GANDÍA, L.M. Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Journal*. 160:915-922; 2010.
- AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming. *Topics in Catalysis*. 30-1:487-491; 2004.
- BAGCI, E. Reverse engineering applications for recovery of broken or worn parts and re-manufacturing: Three case studies. *Advances in Engineering Software*. 40:407-418; 2009.
- BAIER, T.; KOLB, G. Temperature control of the water gas shift reaction in microstructured reactors. *Chemical Engineering Science*. 62:4602-4611; 2007.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*. 52:858-875; 2011
- BARROSO, M.N.; GOMEZ, M.F.; ARRÚA, L.A.; ABELLO, M.C. CoZnAl catalysts for ethanol steam reforming reaction. *Chemical Engineering Journal*. 158:225-232; 2010.
- BESSER, R.S. Thermal integration of a cylindrically symmetric methanol fuel processor for portable fuel cell power. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36:276-283; 2011.
- BOCKRIS, J.O.M. The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 27:731-740; 2002.
- BREEN, J.P.; BURCH, R.; COLEMAN, H.M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 39:65-74; 2002.

- BSHISH, A.; YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B.; RAMAKRISHNAN, R.; EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production. *Chemical Papers*. 65:251-266; 2011.
- CAI, W.; WANG, F.; VAN VEEN, A.; DESCORME, C.; SCHUURMAN, Y.; SHEN, W.; MIRODATOS, C. Hydrogen production from ethanol steam reforming in a micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35:1152-1159; 2010.
- CASANOVAS, A.; DOMÍNGUEZ, M.; LEDESMA, C.; LÓPEZ, E.; LLORCA, J. Catalytic walls and micro-devices for generating hydrogen by low temperature steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. 143:32-37; 2009.
- CASANOVAS, A.; SAINT-GERONS, M.; GRIFFON, F.; LLORCA, J. Autothermal generation of hydrogen from ethanol in a microreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33:1827-1833; 2008.
- CAVALLARO, S. Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts. *Energy & Fuels*. 14:1195-1199; 2000.
- CAVALLARO, S.; FRENI, S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 21:465-469; 1996.
- CGEE, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Hidrogênio energético no Brasil: Subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025. Brasília: CGEE; 2010.
- CHEEKATAMARLA, P.K.; FINNERTY, C.M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 160:490-499; 2006.
- CHEN, L.; CHOONG, C.K.S.; ZHONG, Z.; HUANG, L.; ANG, T.P.; HONG, L.; LIN, J. Carbon monoxide-free hydrogen production via low-temperature steam reforming of ethanol over iron-promoted Rh catalyst. *Journal of Catalysis*. 276:197-200; 2010.
- COLEMAN, L.J.I.; EPLING, W.; HUDGINS, R.R.; CROISET, E. Ni/Mg–Al mixed oxide catalyst for the steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*. 363:52-63; 2009.
- COMAS, J.; MARIÑO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 98:61-68; 2004.
- COMMENGE, J.M.; FALK, L.; CORRIOU, J.P.; MATLOSZ, M. Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors. *AIChE Journal*. 48:345-358; 2002.
- DEB K., Multi-objective optimization using Evolutionary Algorithms, John Wiley & Sons, Ltd, England, 2001.
- DE LIMA, S.M.; DA CRUZ, I.O.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*. 257:356-368; 2008.
- DELSMAN, E.R.; PIERIK, A.; DE CROON, M.H.J.M.; KRAMER, G.J.; SCHOUTEN, J.C. Microchannel Plate Geometry Optimization for Even Flow Distribution at High Flow Rates. *Chemical Engineering Research and Design*. 82:267-273; 2004.

DEMİRBAŞ, A. Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. *Energy Sources*. 27:327-337; 2005.

DIAGNE, C.; IDRIS, H.; KIENNEMANN, A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Communications*. 3:565-571; 2002.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37:1954-1971; 2012.

DOKU, G.N.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D.N.; VAN DEN BERG, A. On-microchip multiphase chemistry - a review of microreactor design principles and reagent contacting modes. *Tetrahedron*. 61:2733-2742; 2005.

EGESKOG, A.; BERND, G.; FREITAS, F.; GUSTAFSSON, S.; SPAROVEK, G. Integrating bioenergy and food production - A case study of combined ethanol and dairy production in Pontal, Brazil. *Energy for Sustainable Development*. 15:8-16; 2011.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH; 2000.

U.S.DEPARTMENT OF ENERGY,. *Pathways to Commercial Success: Technologies and Products Supported by the Fuel Cell Technologies Program*. United States; 2012.

EOS. *EOSint M 270 User Manual*. 2009.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications. *Chemical Communications*:851-852; 2001.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*. 75:145-155; 2002.

FERREIRA, R.; LEAL, I.; ALVES, N.; BARTOLO, P. *Agile-CAD for reverse engineering*. Leiria; 2007.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. *Green Chemistry*. 5:20-24; 2003.

FRANCESCONI, J.A.; MUSSATI, M.C.; MATO, R.O.; AGUIRRE, P.A. Analysis of the energy efficiency of an integrated ethanol processor for PEM fuel cell systems. *Journal of Power Sources*. 167:151-161; 2007.

FRENI, S. Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells. *Journal of Power Sources*. 94:14-19; 2001.

GARCIA, E.Y.; LABORDE, M.A. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol - Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 16:307-312; 1991.

- GERMANI, G.; STEFANESCU, A.; SCHUURMAN, Y.; VAN VEEN, A.C. Preparation and characterization of porous alumina-based catalyst coatings in microchannels. *Chemical Engineering Science*. 62:5084-5091; 2007.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy*. 36:2086-2097; 2008.
- GU, D.; SHEN, Y. Processing conditions and microstructural features of porous 316L stainless steel components by DMLS. *Applied Surface Science*. 255:1880-1887; 2008.
- GUNTHER, K. *Fuel Processing for Fuel Cells*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2008
- HAGA, F.; NAKAJIMA, T.; MIYA, H.; MISHIMA, S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catalysis Letters*. 48:223-227; 1997.
- HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels*. 19:2098-2106; 2005.
- HEIBEL, A.K.; VERGELDT, F.J.; VAN AS, H.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.; BOGER, T. Gas and liquid distribution in the monolith film flow reactor. *AIChE Journal*. 49:3007-3017; 2003.
- HELD, M.; PFLIGERSDORFFER, C. Correcting warpage of laser-sintered parts by means of a surface-based inverse deformation algorithm. *Engineering with Computers*. 25:389-395; 2009.
- HESSEL, V.; LÖWE, H.; MÜLLER, A.; KOLB, G. *Chemical Micro Process Engineering-Processing, Applications and Plants*. Weinheim: Wiley; 2005.
- HOMS, N.; LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P.R. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts: The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*. 116:361-366; 2006.
- HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J.C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33:4915-4935; 2008.
- HUGHES, N.; AGNOLUCCI, P. *Hydrogen Economics and Policy*. Comprehensive Renewable Energy. Oxford: Elsevier; 2012.
- ILSEN ÖNSAN, Z.; AVCI, A.K. Reactor Design for Fuel Processing. in: Dushyant S., J.J. Spivey and David A. Berry - Dushyant Shekhawat J.J.S.A.D.A.B., eds. *Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier; 2011.
- IMVT, Institute for Micro Process Engineering. What is Micro Process Engineering ?; 2012. <<http://www.imvt.kit.edu/english/141.php>> Data de acesso: 06/04/2011.
- IOANNIDES, T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*. 92:17-25; 2001.
- JARDINI, A.L.; COSTA, M.C.B.; BINELI, A.R.R.; ROMÃO, A.F.; FILHO, R.M. Operability analysis and conception of microreactor by integration of Reverse Engineering and Rapid

Manufacturing. in: Bertrand Braunschweig and Xavier J., ed. Computer Aided Chemical Engineering: Elsevier; 2008.

JENSEN, K.F. Microreaction engineering -- is small better? Chemical Engineering Science. 56:293-303; 2001.

KARAKAYA, M.; AVCI, A. Simulation of on-Board Fuel Conversion in Catalytic Microchannel Reactor-Heat Exchanger Systems. Topics in Catalysis. 52:2112-2116; 2009.

KHAING, M.W.; FUH, J.Y.H.; LU, L. Direct metal laser sintering for rapid tooling: processing and characterisation of EOS parts. Journal of Materials Processing Technology. 113:269-272; 2001.

KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A. Microstructured reactors for catalytic reactions. Catalysis Today. 110:2-14; 2005.

KIWI-MINSKER, L.; RUTA, M.; ESLANLOO-PEREIRA, T.; BROMLEY, B. Structured catalytic wall microreactor for efficient performance of exothermic reactions. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 49:973-978; 2010.

KOCKMANN, N. Micro Process Engineering: Fundamentals, Devices, Fabrication, and Applications. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co; 2006.

KOH, A.C.W.; LEONG, W.K.; CHEN, L.; ANG, T.P.; LIN, J.; JOHNSON, B.F.G.; KHIMYAK, T. Highly efficient ruthenium and ruthenium-platinum cluster-derived nanocatalysts for hydrogen production via ethanol steam reforming. Catalysis Communications. 9:170-175; 2008.

KOLB, G.; MEN, Y.; SCHELHAAS, K.P.; TIEMANN, D.; ZAPF, R.; WILHELM, J. Development Work on a Microstructured 50 kW Ethanol Fuel Processor for a Small-Scale Stationary Hydrogen Supply System. Industrial & Engineering Chemistry Research. 50:2554-2561; 2010.

KOLB, G.; PENNEMANN, H.; ZAPF, R. Water-gas shift reaction in microchannels-Results from catalyst screening and optimisation. Catalysis Today. 110:121-131; 2005.

KOLB, G.; SCHÜRER, J.; TIEMANN, D.; WICHERT, M.; ZAPF, R.; HESSEL, V.; LÖWE, H. Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors. Journal of Power Sources. 171:198-204; 2007.

LEVIN, D.B.; CHAHINE, R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass. International Journal of Hydrogen Energy. 35:4962-4969; 2010.

LIGURAS, D.K.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. 43:345-354; 2003.

LINDO, M.; VIZCAÍNO, A.J.; CALLES, J.A.; CARRERO, A. Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: Effect of the aluminium content. International Journal of Hydrogen Energy. 35:5895-5901; 2010.

LIU, J.-Y.; LEE, C.-C.; WANG, C.-H.; YEH, C.-T.; WANG, C.B. Application of nickel–lanthanum composite oxide on the steam reforming of ethanol to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35:4069-4075; 2010.

LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P.R.; DALMON, J.A.; SALES, J.; HOMES, N. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts - Effect of the metallic precursor. *Applied Catalysis B-Environmental*. 43:355-369; 2003.

LLORCA, J.; HOMES, N.; SALES, J.; DE LA PISCINA, P.R. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *Journal of Catalysis*. 209:306-317; 2002.

LORENZUT, B.; MONTINI, T.; DE ROGATIS, L.; CANTON, P.; BENEDETTI, A.; FORNASIERO, P. Hydrogen production through alcohol steam reforming on Cu/ZnO-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 101:397-408; 2011.

LUI, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey; 2009.

MACEDO, I.C.; SEABRA, J.E.A.; SILVA, J.E.A.R. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and a prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*. 32:582-595; 2008.

MAIA, T.A.; BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. *Química Nova*. 30:339-345; 2007.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A: General*. 315:1-17; 2006.

MEN, Y.; KOLB, G.; ZAPF, R.; HESSEL, V.; LOWE, H. Ethanol steam reforming in a microchannel reactor. *Process Safety and Environmental Protection*. 85:413-418; 2007.

MILLS, P.L.; QUIRAM, D.J.; RYLEY, J.F. Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions - A perspective on recent developments and emerging technologies. *Chemical Engineering Science*. 62:6992-7010; 2007.

MOHARANA, M.K.; PEELA, N.R.; KHANDEKAR, S.; KUNZRU, D. Distributed hydrogen production from ethanol in a microfuel processor: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15:524-533; 2011.

MONTANÉ, D.; BOLSHAK, E.; ABELLÓ, S. Thermodynamic analysis of fuel processors based on catalytic-wall reactors and membrane systems for ethanol steam reforming. *Chemical Engineering Journal*. 175:519-533; 2011.

MUSSATTO, S.I.; DRAGONE, G.; GUIMARÃES, P.M.R.; SILVA, J.P.A.; CARNEIRO, L.M.; ROBERTO, I.C.; VICENTE, A.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, J.A. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances*. 28:817-830; 2010.

NAVARRO, R.M.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M.C.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C.; ROSA, F.; FIERRO, J.L.G. Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al_2O_3 modified with Ce and La. *Applied Catalysis B: Environmental*. 55:229-241; 2005.

NETL, National Energy Technology Laboratory. *Fuel Cell Handbook*. United States; 2004.

NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32:3238-3247; 2007.

NORTHROP, W.F.; CHOI, S.O.; THOMPSON, L.T. Thermally integrated fuel processor design for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37:3447-3458; 2012.

OMETTO, A.R.; HAUSCHILD, M.Z.; ROMA, W.N.L. Lifecycle assessment of fuel ethanol from sugarcane in Brazil. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 14:236-247; 2009.

PEELA, N.R.; MUBAYI, A.; KUNZRU, D. Steam reforming of ethanol over $\text{Rh/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in a microchannel reactor. *Chemical Engineering Journal*. 167:578-587; 2011.

PFEIFER, P.; SCHUBERT, K.; LIAUW, M.A.; EMIG, G. Electrically Heated Microreactors for Methanol Steam Reforming. *Chemical Engineering Research and Design*. 81:711-720; 2003.

POHL, H.; SIMCHI, A.; ISSA, M.; DIAS, H.C. Thermal Stresses in Direct Metal Laser Sintering. in: Barlow J., Beaman J., Bourell D., Crawford R., Marcus H., Wood K., eds. *Twelfth Solid Freeform Fabrication (SFF) Symposium*. Austin: The University of Texas at Austin; 2001.

PROFETI, L.P.R.; DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. *Journal of Power Sources*. 190:525-533; 2009a.

PROFETI, L.P.R.; TICIANELLI, E.A.; ASSAF, E.M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts promoted by noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34:5049-5060; 2009b.

RABENSTEIN, G.; HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources*. 185:1293-1304; 2008.

RAND, D.A.J.; DELL, R.; Royal Society of Chemistry (Great Britain). *Hydrogen energy : challenges and prospects*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry; 2008.

RECUPERO, V.; PINO, L.; DI LEONARDO, R.; LAGANA, M.; MAGGIO, G. Hydrogen generator, via catalytic partial oxidation of methane for fuel cells. *Journal of Power Sources*. 71:208-214; 1998.

RENKEN, A.; KIWI-MINSKER, L. Microstructured Catalytic Reactors. in: Bruce C.G.a.H.K., ed. *Advances in Catalysis*: Academic Press; 2010.

RESINI, C.; MONTANARI, T.; BARATTINI, L.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; PRESTO, S.; RIANI, P.; MARAZZA, R.; SISANI, M.; MARMOTTINI, F.; COSTANTINO, U. Hydrogen

production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis A: General*. 355:83-93; 2009.

REUSE, P.; RENKEN, A.; HAAS-SANTO, K.; GÖRKE, O.; SCHUBERT, K. Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor. *Chemical Engineering Journal*. 101:133-141; 2004.

ROH, H.-S.; PLATON, A.; WANG, Y.; KING, D. Catalyst deactivation and regeneration in low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*. 110:1-6; 2006.

ROSSI, C.C.R.S.; ALONSO, C.G.; ANTUNES, O.A.C.; GUIRARDELLO, R.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34:323-332; 2009.

ROSTAMI, A.A.; MUJUMDAR, A.S.; SANIEI, N. Flow and heat transfer for gas flowing in microchannels: a review. *Heat and Mass Transfer*. 38:359-367; 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; HANSEN, J.B. Steam Reforming for Fuel Cells. in: Dushyant S., J.J. Spivey And David A. Berry - Dushyant Shekhawat J.J.S.A.D.A.B., eds. *Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier; 2011.

SANTOS, E.C.; SHIOMI, M.; OSAKADA, K.; LAOUI, T. Rapid manufacturing of metal components by laser forming. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 46:1459-1468; 2006.

SENTHILKUMARAN, K.; PANDEY, P.M.; RAO, P.V.M. Influence of building strategies on the accuracy of parts in selective laser sintering. *Materials & Design*. 30:2946-2954; 2009

SHELLABEAR, M.; NYRHILÄ, O. DMLS - Development History and State of the Art. *Laser Assisted Net Shape Engineering (LANE)*. Erlangen, Germany; 2004.

SHEN, C. *Rarefied Gas Dynamics: Fundamentals, Simulations and Micro Flows*. Berlin: Springer; 2005.

SHEKHAWAT, D.; BERRY, D.A.; SPIVEY, J.J. Introduction to Fuel Processing. in: Dushyant S., J.J. Spivey and David A. Berry, *Fuel Cells*. Amsterdam: Elsevier; 2011

SHINNAR, R. The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars. *Technology in Society*. 25:455-476; 2003.

SILVEIRA, J.L.; BRAGA, L.B.; DE SOUZA, A.C.C.; ANTUNES, J.S.; ZANZI, R. The benefits of ethanol use for hydrogen production in urban transportation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13:2525-2534; 2009.

SIMCHI, A.; PETZOLDT, F.; POHL, H. Direct metal laser sintering: Material considerations and mechanisms of particle bonding. *The international journal of powder metallurgy*. 37; 2001.

SMEETS, E.; JUNGINGER, M.; FAAIJ, A.; WALTER, A.; DOLZAN, P.; TURKENBURG, W. The sustainability of Brazilian ethanol - An assessment of the possibilities of certified production. *Biomass and Bioenergy*. 32:781-813; 2008.

SOHN, J.M.; CHANG BYUN, Y.; YEON CHO, J.; CHOE, J.; HO SONG, K. Development of the integrated methanol fuel processor using micro-channel patterned devices and its performance for steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32:5103-5108; 2007.

SOLOMON, B.D.; BANERJEE, A. A global survey of hydrogen energy research, development and policy. *Energy Policy*. 34:781-792; 2006.

SONG, H.; ZHANG, L.; WATSON, R.B.; BRADEN, D.; OZKAN, U.S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*. 129:346-354; 2007.

STEFANIDIS, G.D.; VLACHOS, D.G. High vs. low temperature reforming for hydrogen production via microtechnology. *Chemical Engineering Science*. 64:4856-4865; 2009.

SUN, J.; QIU, X.P.; WU, F.; ZHU, W.T. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*. 30:437-445; 2005.

SØRENSEN, B. Hydrogen and fuel cells : emerging technologies and applications. Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press; 2005.

THIBAUT, J. Net Flow and Rough Sets: Two Methods for Ranking the Pareto Domain. In: Rangaiah G (Ed.), *Advances in Process Systems Engineering – Vol.1: Multi-Objective Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering*. Singapore: World Scientific Publishing, 2009, pp.189-236.

TONOMURA, O. Simulation and Analytical Modeling for Microreactor Design. *Micro Process Engineering: Wiley-VCH Verlag GmbH*; 2006.

TONOMURA, O.; TANAKA, S.; NODA, M.; KANO, M.; HASEBE, S.; HASHIMOTO, I. CFD-based optimal design of manifold in plate-fin microdevices. *Chemical Engineering Journal*. 101:397-402; 2004.

URIZ, I.; ARZAMENDI, G.; LÓPEZ, E.; LLORCA, J.; GANDÍA, L.M. Computational fluid dynamics simulation of ethanol steam reforming in catalytic wall microchannels. *Chemical Engineering Journal*. 167:603-609; 2011.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 117:39-49; 2006.

VANDERVOORT, A.; THIBAUT, J.; GUPTA, Y. An Objective-Based Gradient Method for Locating the Pareto Domain. *Journal of. Chemistry and Chemical. Engineering*. 5:608-623; 2011.

MAS, V.; BARONETTI, G.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Ethanol steam reforming using Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor: Kinetic study. *Chemical Engineering Journal*. 138:602-607; 2008.

VÁRADY, T.; MARTIN, R.R.; COX, J. Reverse engineering of geometric models--an introduction. *Computer-Aided Design*. 29:255-268; 1997.

VÁSQUEZ-ALVAREZ, E.; DEGASPERI, F.T.; MORITA, L.G.; GONGORA-RUBIO, M.R.; GIUDICI, R. Development of a micro-heat exchanger with stacked plates using LTCC technology. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 27:483-497; 2010.

WALTER, A.; DOLZAN, P.; QUILODRÁN, O.; DE OLIVEIRA, J.G.; DA SILVA, C.; PIACENTE, F.; SEGERSTEDT, A. Sustainability assessment of bio-ethanol production in Brazil considering land use change, GHG emissions and socio-economic aspects. *Energy Policy*. 39:5703-5716; 2011.

WANAT, E.C.; VENKATARAMAN, K.; SCHMIDT, L.D. Steam reforming and water–gas shift of ethanol on Rh and Rh–Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Applied Catalysis A: General*. 276:155-162; 2004.

WANG, W.; WANG, Y.Q. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol for hydrogen generation. *International Journal of Energy Research*. 32:1432-1443; 2008.

YANG, Y.; MA, J.; WU, F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 31:877-882; 2006.

YU, N. Process parameter optimization for direct metal laser sintering (DMLS). *Mechanical Engineering*. Singapore: National University of Singapore; 2005. Tese (Doutorado).

YU, X.; TU, S.-T.; WANG, Z.; QI, Y. On-board production of hydrogen for fuel cells over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst coating in a micro-channel reactor. *Journal of Power Sources*. 150:57-66; 2005.

ZAPF, R.; BECKER-WILLINGER, C.; BERRESHEIM, K.; BOLZ, H.; GNASER, H.; HESSEL, V.; KOLB, G.; P.LÖB; PANNWITT, A.K.; ZIOGAS, A. Detailed Characterization of Various Porous Alumina-Based Catalyst Coatings Within Microchannels and Their Testing for Methanol Steam Reforming. *Chemical Engineering Research and Design*. 81:721-729; 2003.

ZHAI, X.; DING, S.; CHENG, Y.; JIN, Y.; CHENG, Y. CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35:5383-5392; 2010.

Anexo I

As informações deste Anexo I são referentes as simulações fluidodinâmicas realizadas no Capítulo 4 e representam as velocidades pontuais no início de cada um dos microcanais do microrreator. A Figura 65, ilustra a forma de representação dos dados nos gráficos das Figuras 66 a 101.

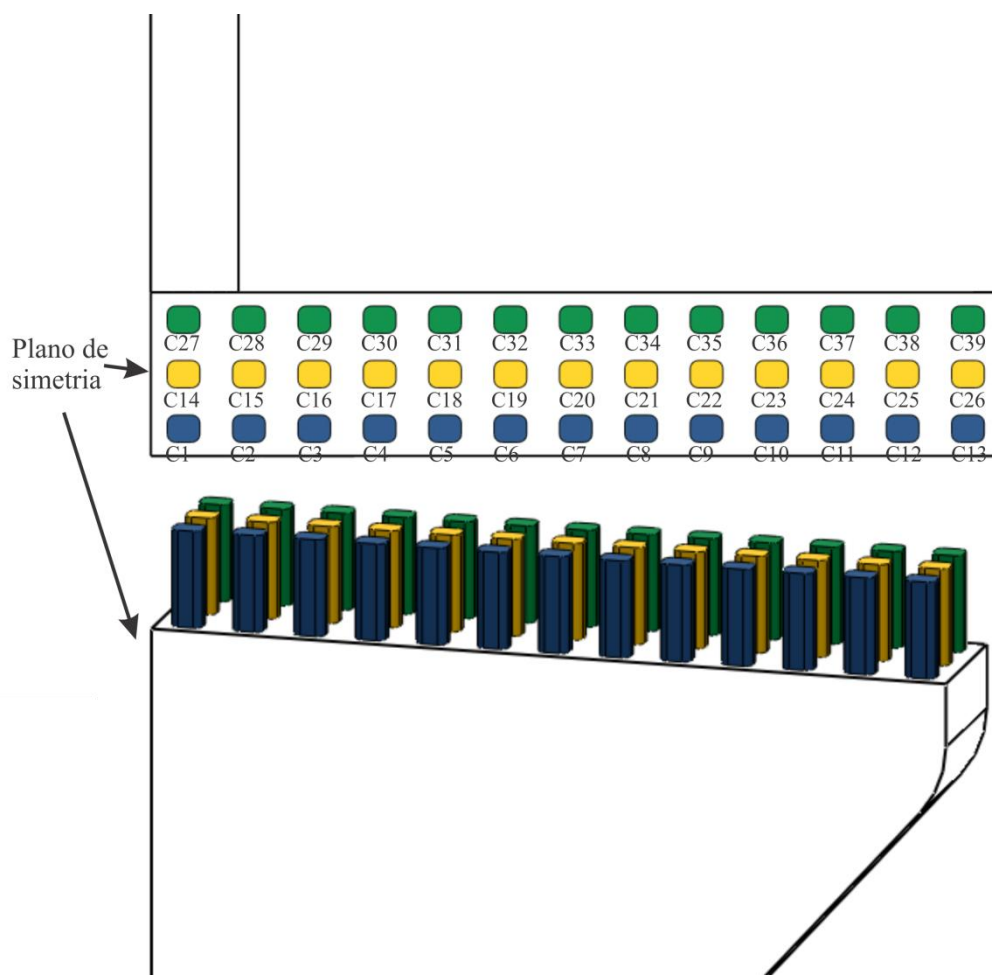


Figura 65. Representação dos microcanais referente as Figuras 66 a 101. Em azul, da esquerda para direita os canais foram numerados de C1 a C13; em amarelo, da esquerda para direita os canais foram numerados de C14 a C26; em verde, da esquerda para direita os canais foram numerados de C27 a C39.

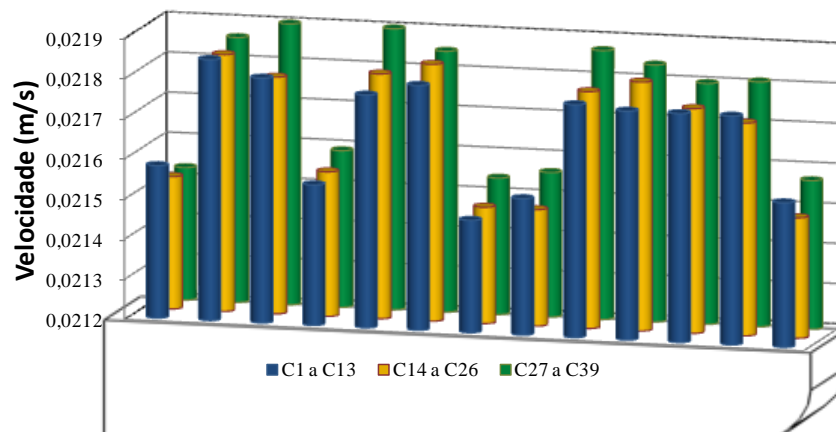


Figura 66. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (a) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

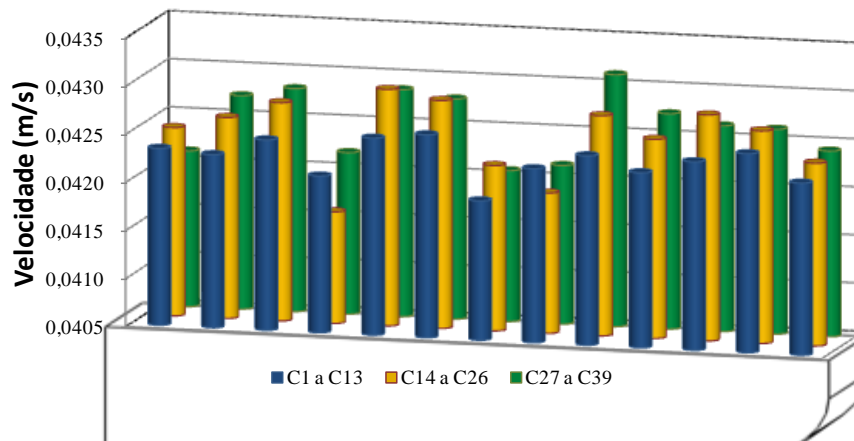


Figura 67. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (a) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

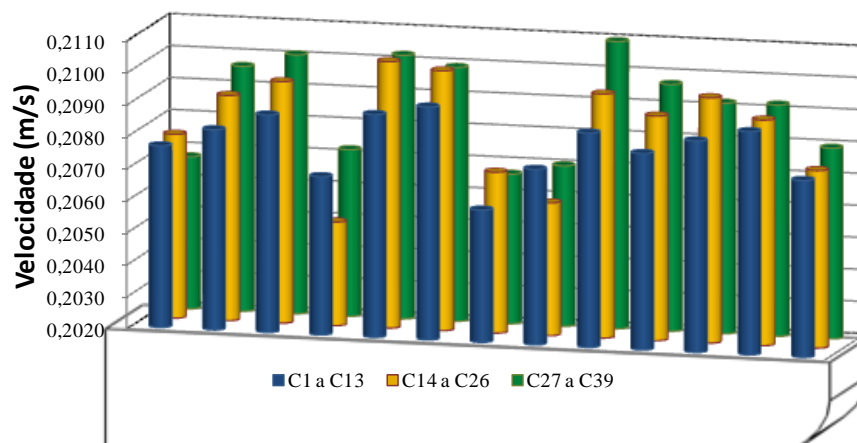


Figura 68. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (a) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

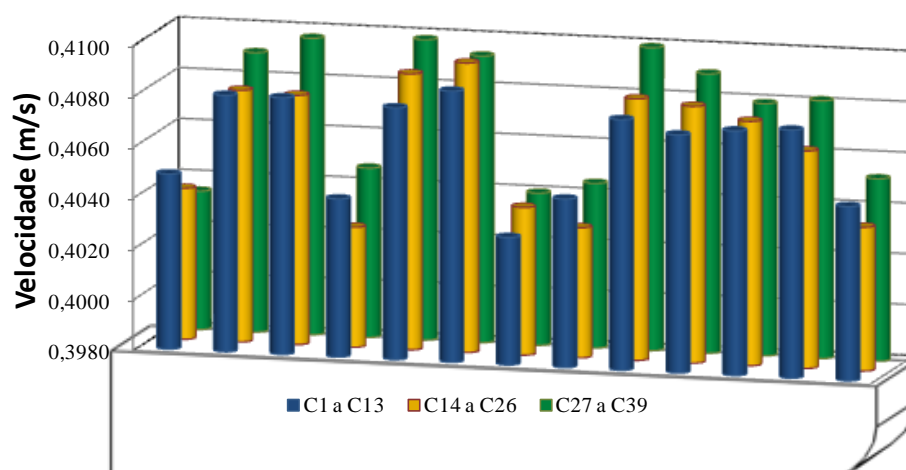


Figura 69. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (a) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

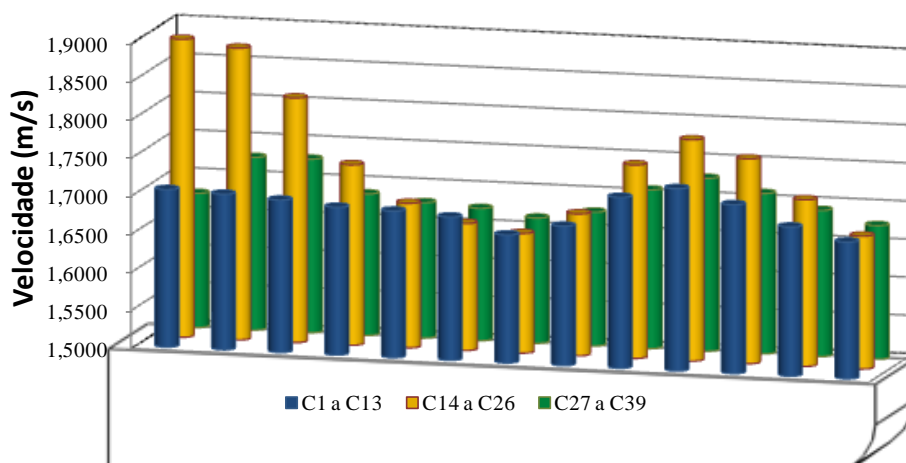


Figura 70. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (a) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

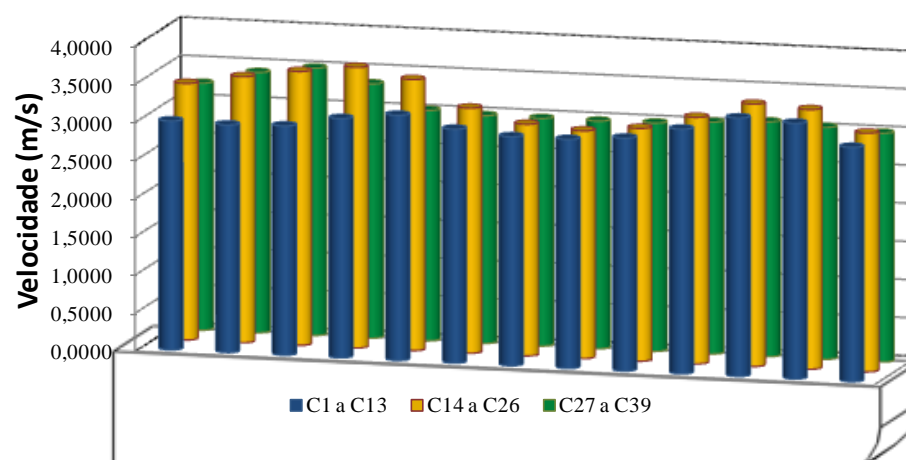


Figura 71. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (a) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

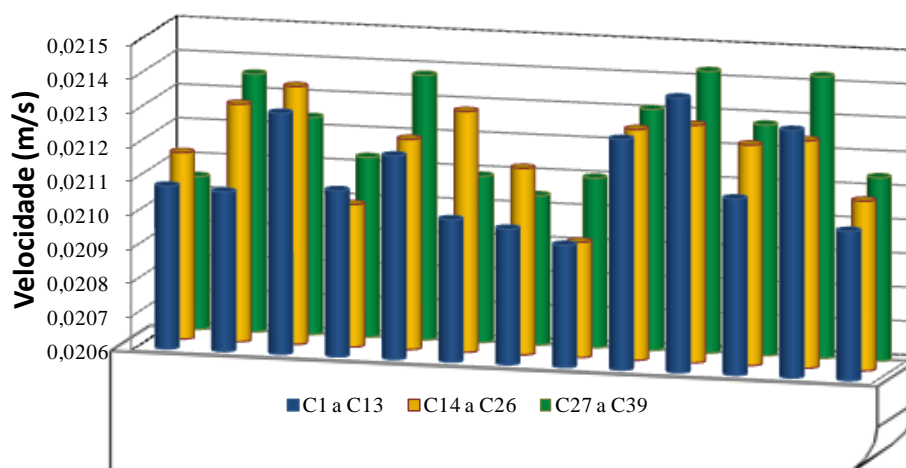


Figura 72. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (b) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

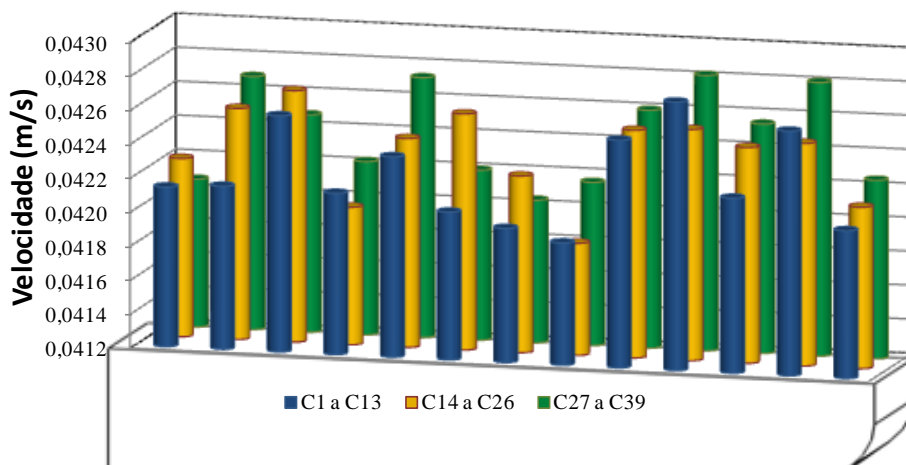


Figura 73. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (b) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

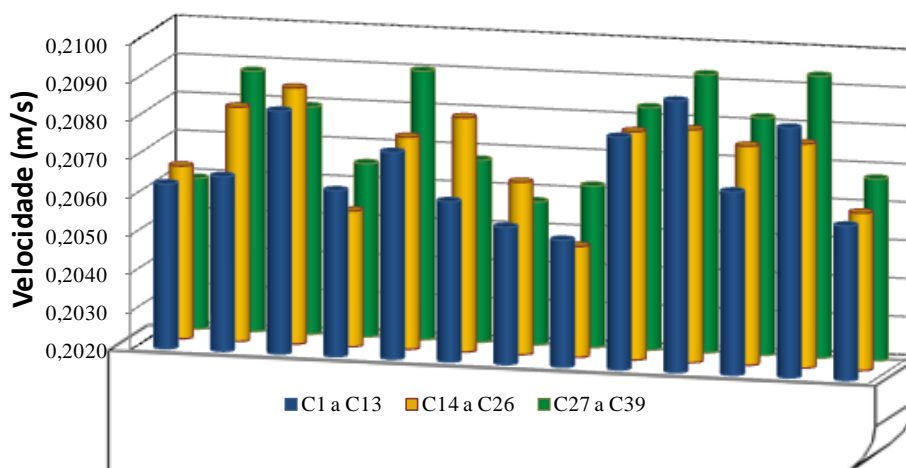


Figura 74. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (b) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

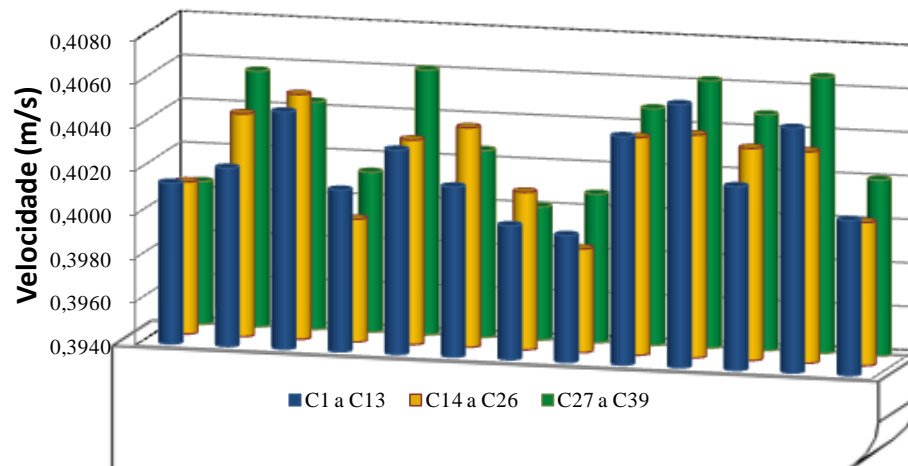


Figura 75. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (b) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

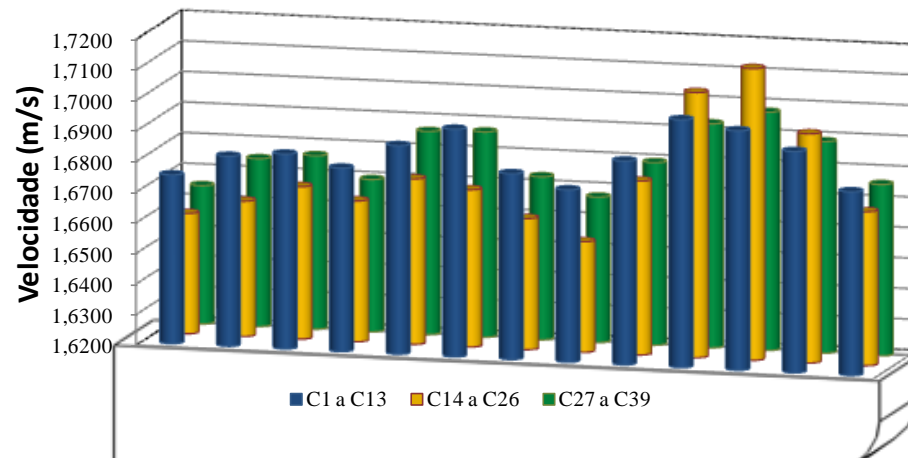


Figura 76. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (b) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

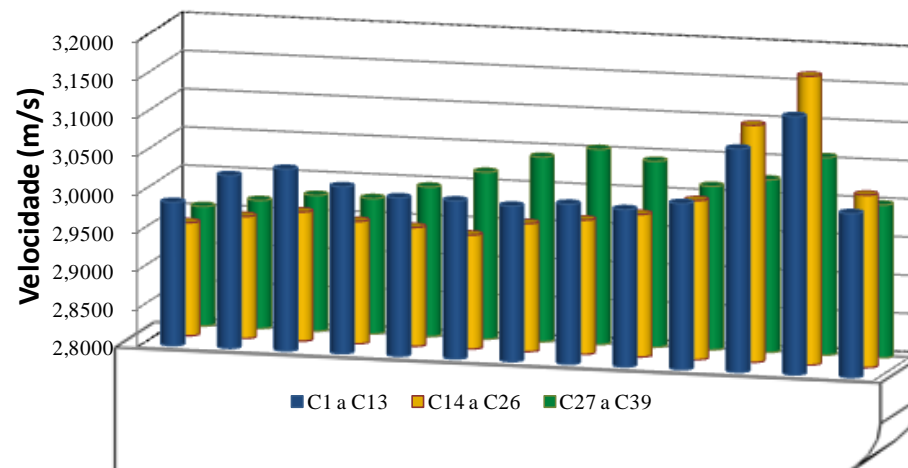


Figura 77. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (b) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

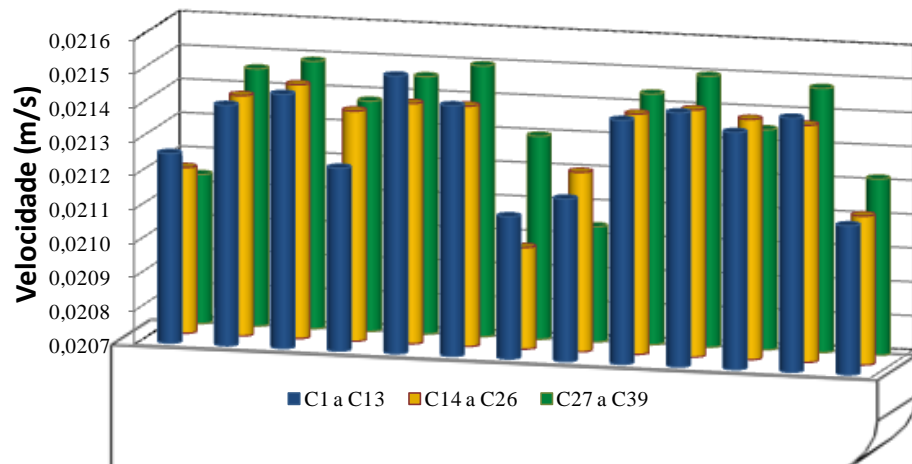


Figura 78. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (c) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

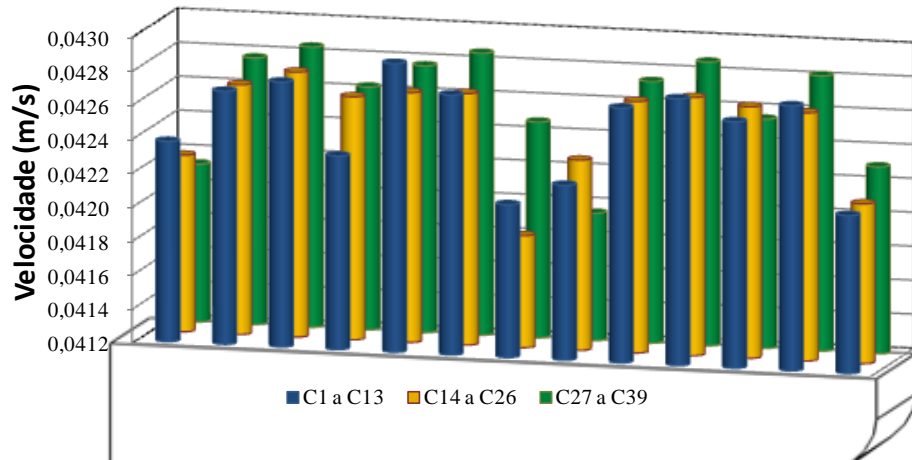


Figura 79. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (c) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

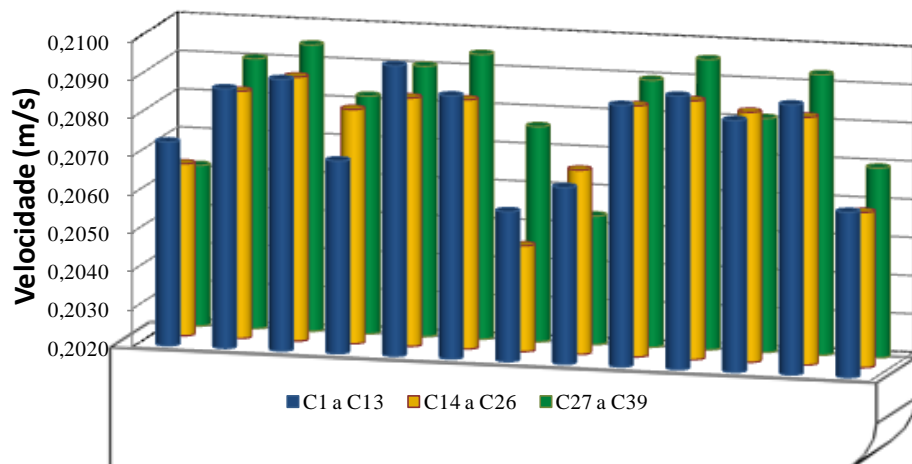


Figura 80. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (c) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

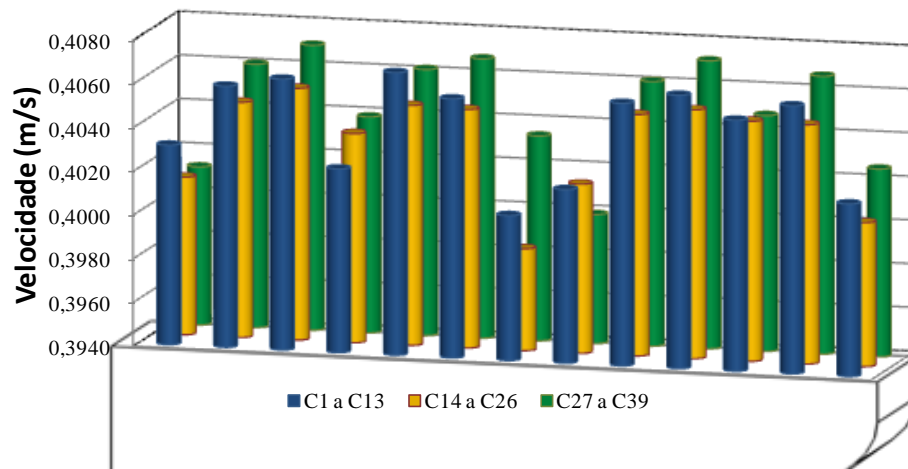


Figura 81. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (c) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

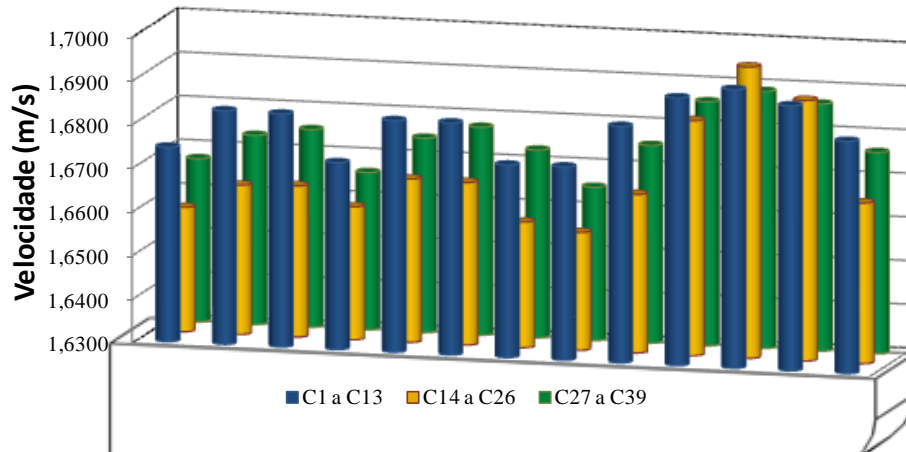


Figura 82. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (c) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

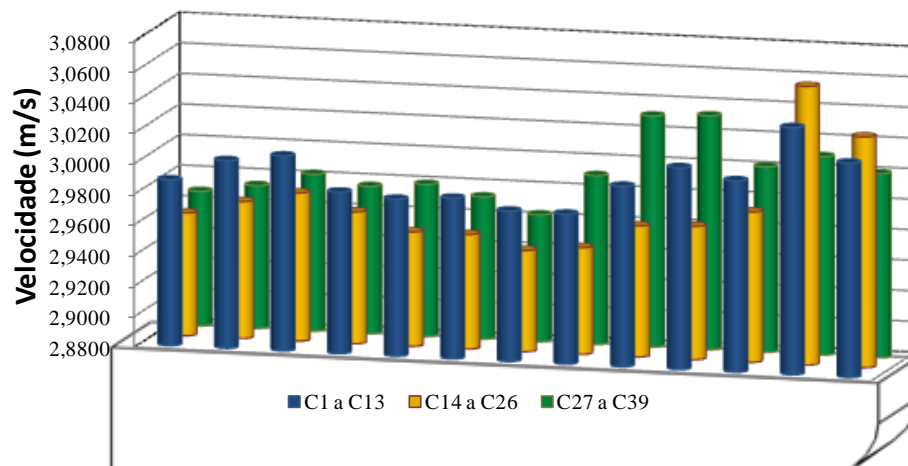


Figura 83. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (c) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

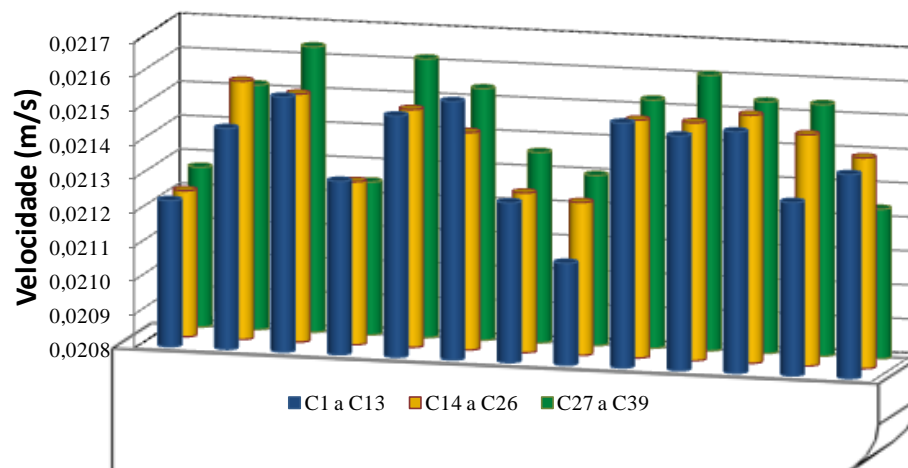


Figura 84. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

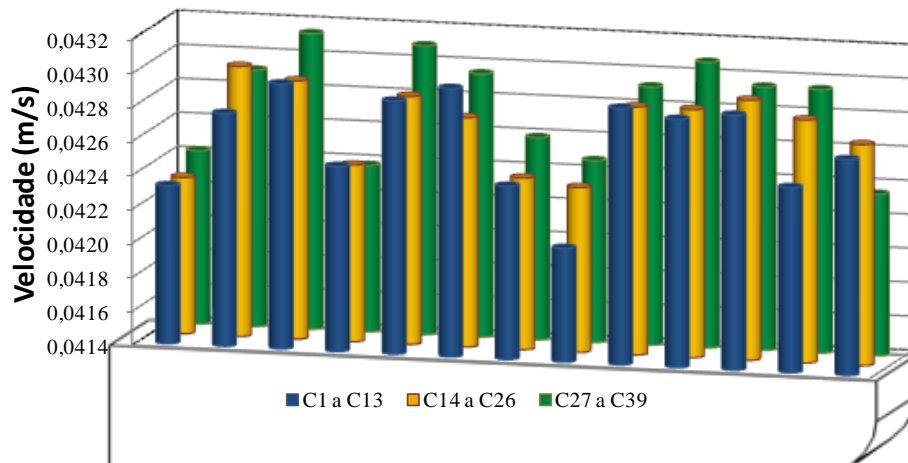


Figura 85. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

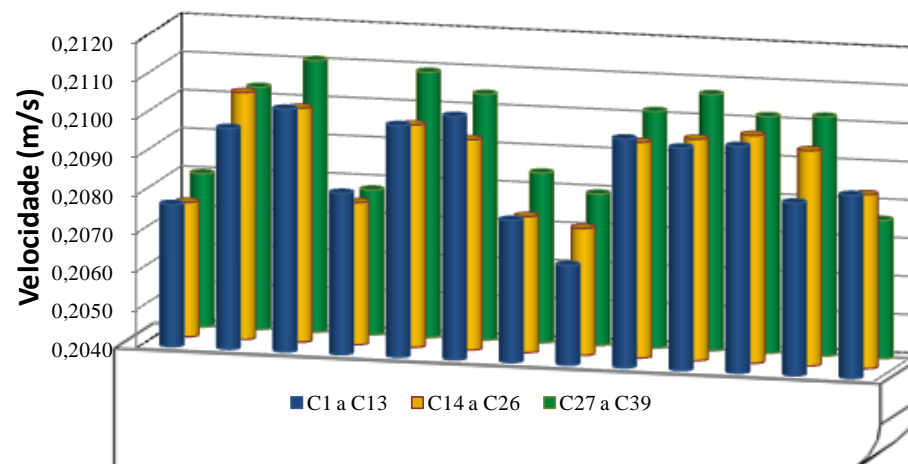


Figura 86. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

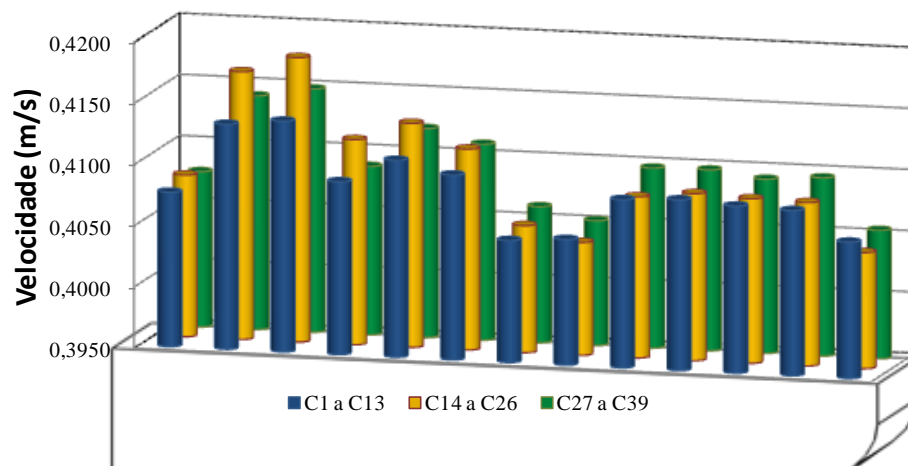


Figura 87. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

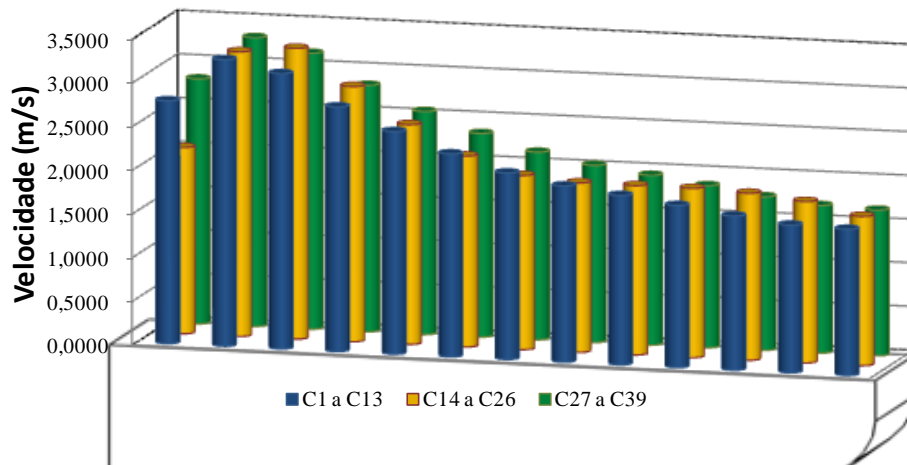


Figura 88. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

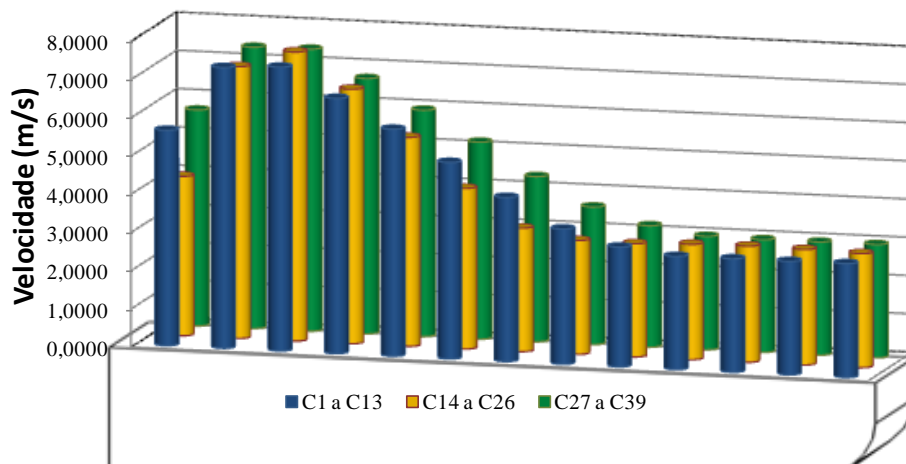


Figura 89. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (d) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

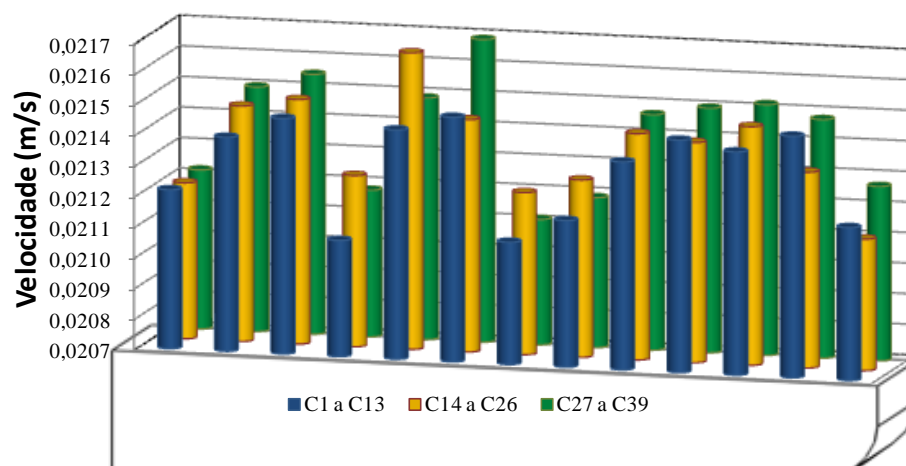


Figura 90. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

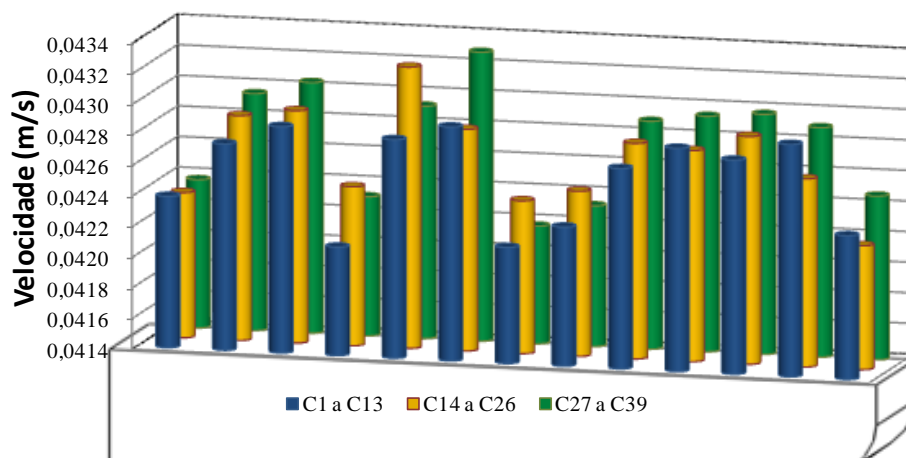


Figura 91. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

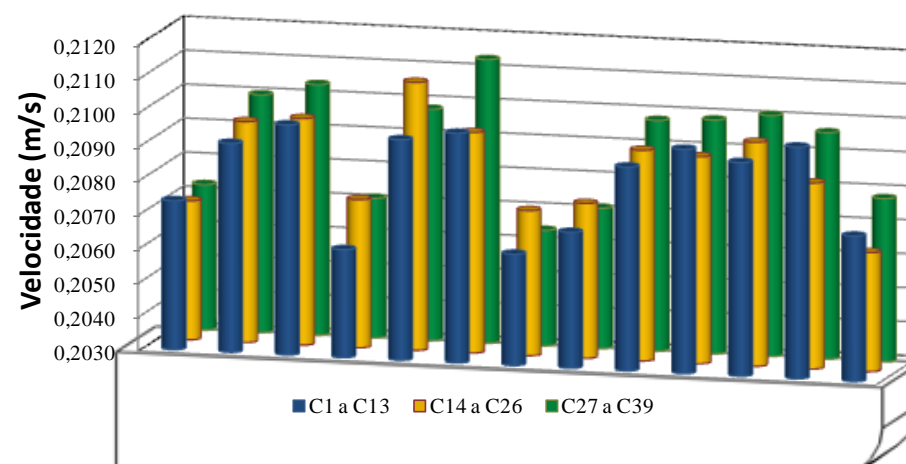


Figura 92. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

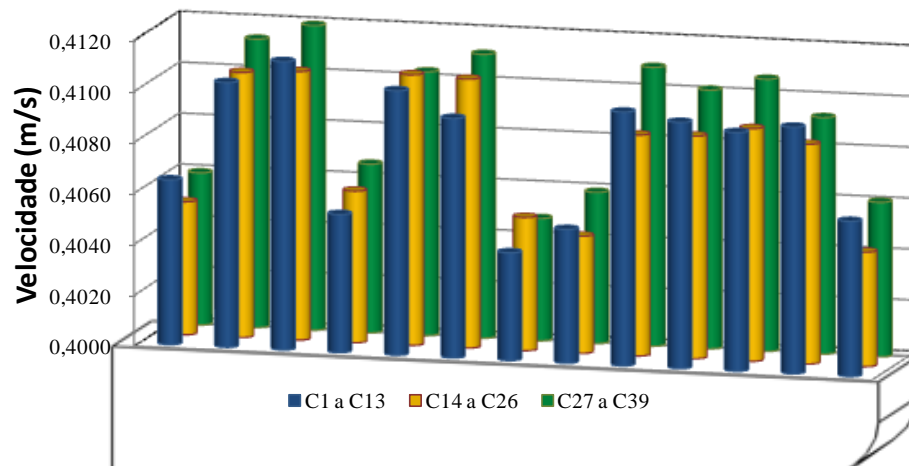


Figura 93. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

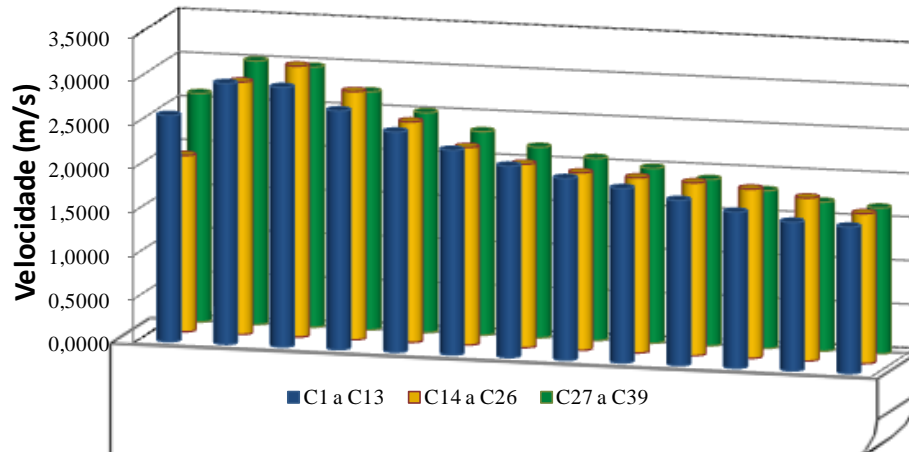


Figura 94. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

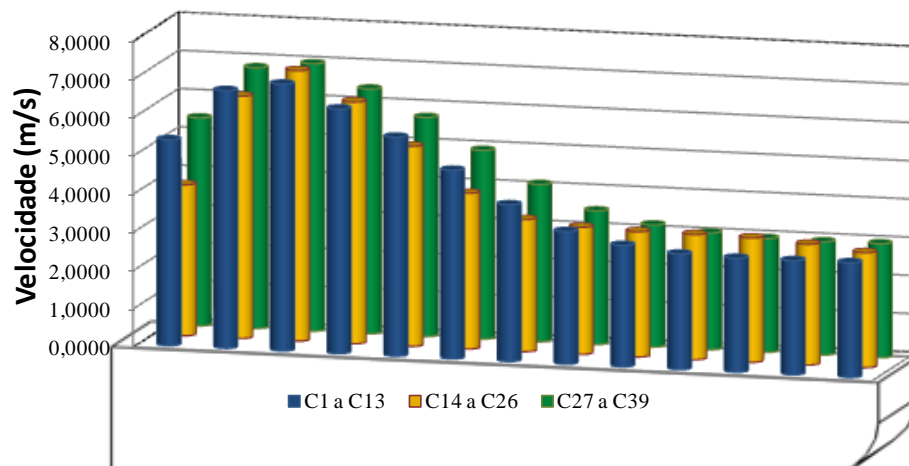


Figura 95. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (e) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

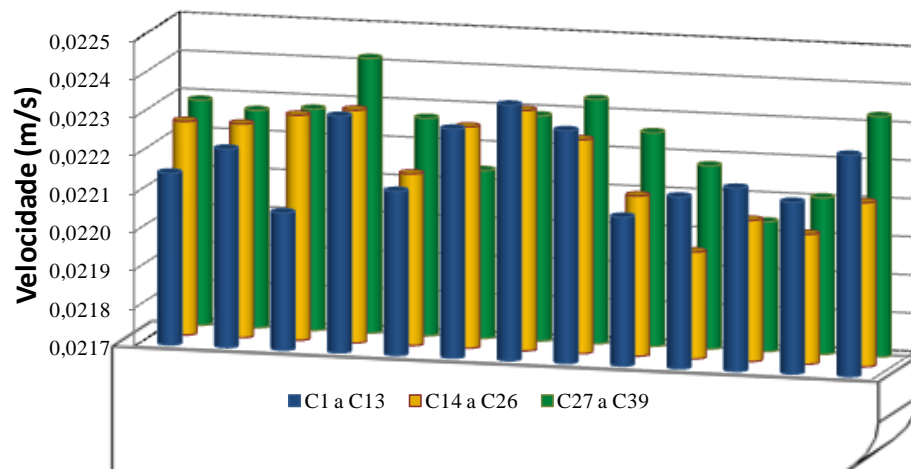


Figura 96. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-8} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

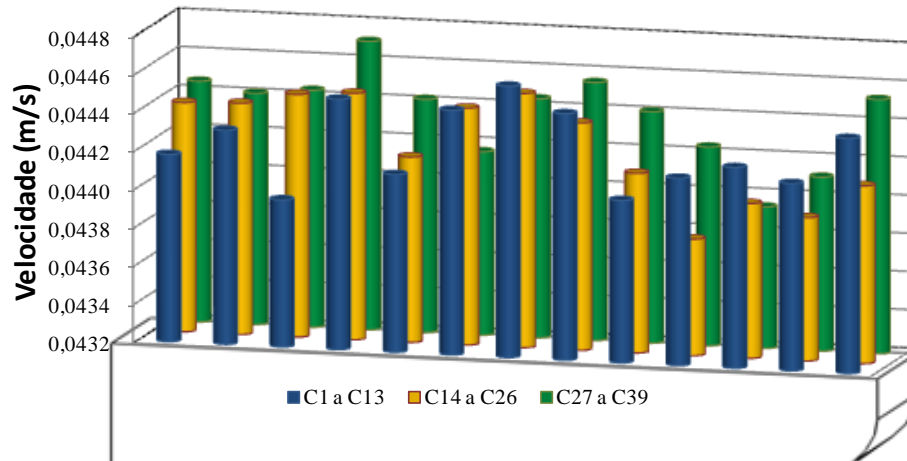


Figura 97. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

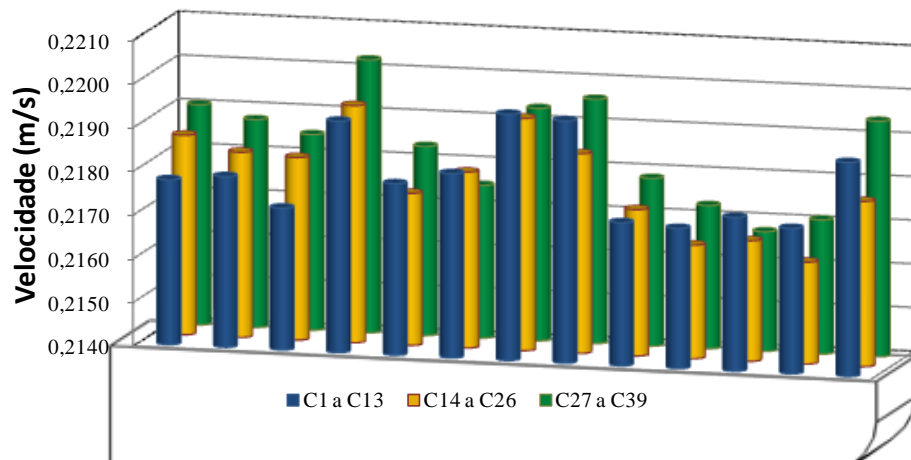


Figura 98. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-7} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

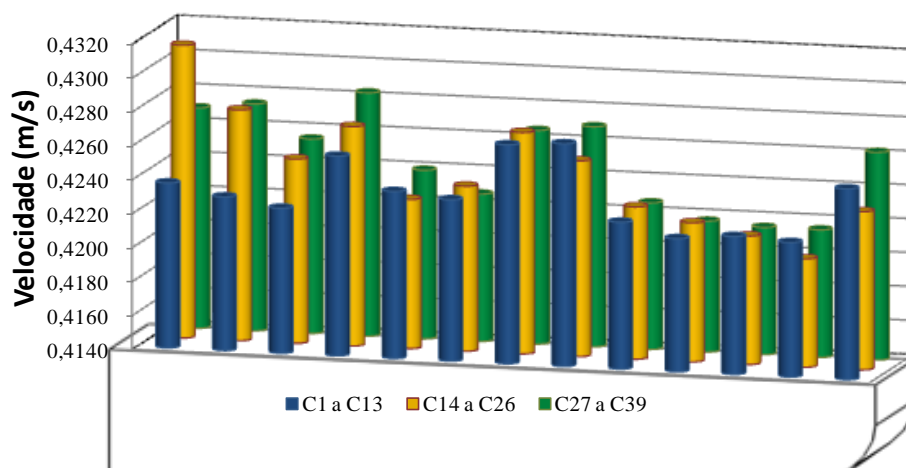


Figura 99. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

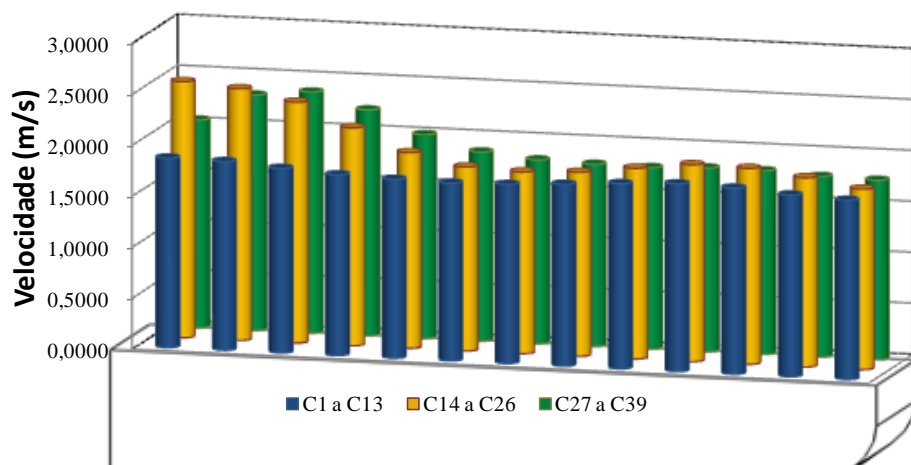


Figura 100. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $5 \times 10^{-6} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.

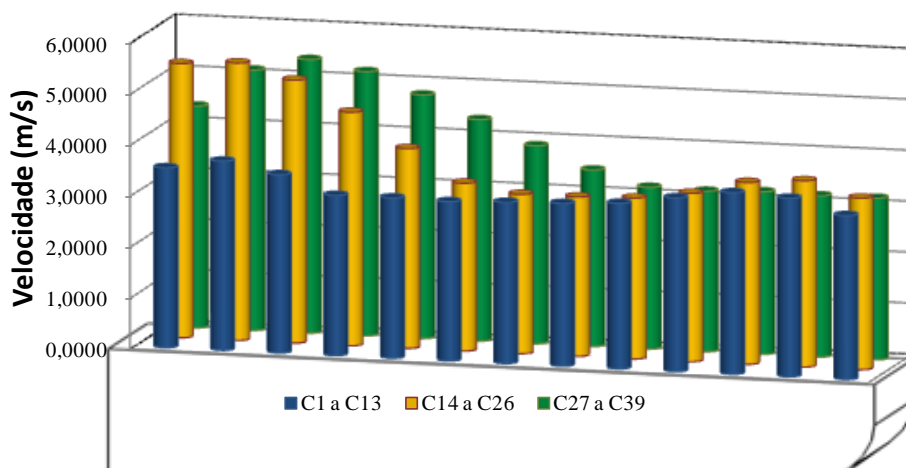


Figura 101. Velocidade no início dos microcanais para o Caso (f) com fluxo mássico de alimentação de $1 \times 10^{-5} \text{ kg}_{\text{mist}}/\text{s}$.